

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 31 • HEFT 3 • FEBRUAR 1938

Das Spektrum des Ar^+ bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor¹⁾

Von W. v. Meyeren

(Mit 2 Abbildungen)

1. Einleitung

In den Spektren der Atome und Ionen sind die Intensitäten der Linien innerhalb eines Linienmultipletts in einfacher Weise zu berechnen, wenn für den Ausgangs- und den Endterm die Russel-Saunders-Kopplung²⁾ vorliegt. In diesem Fall der „normalen Kopplung“ sind Intensitätsformeln von Sommerfeld, Hönl und Kronig abgeleitet worden. Sehr häufig werden nun Linienintensitäten beobachtet, die gänzlich von den theoretischen Werten abweichen. Es wäre aber verfehlt, daraus ohne weiteres auf eine anomale Kopplung der Terme zu schließen. Vielmehr können sekundäre Effekte die Strahlung der Atome (Ionen) so stark verändern, daß völlig anomale Intensitätswerte beobachtet werden. In Entladungen bei höheren Gasdrucken kann der Vorgang der Selbstabsorption die Intensitätswerte verfälschen. Das Lichtquant, das ein Atom (Ion) bei der Rückkehr in den Grundzustand emittiert, kommt dann nicht unmittelbar zur Beobachtung, sondern wird von einem benachbarten Partikel des Plasmas absorbiert, wobei dieses entweder angeregt wird oder auch eine Erhöhung seiner kinetischen Energie erfährt.

Bei höheren Gasdrucken finden ferner Zusammenstöße zwischen angeregten und nichtangeregten Partikeln statt. Hierbei kann das angeregte Partikel seine Anregungsenergie durch einen Stoß 2. Art abgeben und strahlungslos in den Grundzustand zurückkehren. Die abgegebene Energie kann wieder auf verschiedene Arten verwertet werden.

Es ist einleuchtend, daß beim Vorliegen von Selbstabsorption und Stößen 2. Art die Strahlung, die schließlich beobachtet wird, sehr erheblich von der Strahlung der ungestörten Atome (Ionen) abweichen kann.

1) Teil der Habilitationsschrift der Techn. Hochschule Hannover.

2) Im folgenden stets als R.-S.-K. bezeichnet.

Es gibt nun mehrere Kriterien dafür, ob bei einem bestimmten Atomzustand die R.-S.-K. gilt oder nicht. Aus der Größe des Zeemaneffektes der Spektrallinien lassen sich die magnetischen Aufspaltungsfaktoren der Terme berechnen. Übereinstimmung dieser Faktoren mit den Landéschen g -Faktoren läßt auf R.-S.-K. schließen.

Bei Triplett-, Quartett- usw. Spektren ist die Gültigkeit der Landéschen Intervallregel ein Kriterium für normale Kopplungsverhältnisse.

Schließlich lassen sich in einigen Fällen die Term aufspaltungen berechnen, wenn man R.-S.-K. voraussetzt. Durch Vergleich der berechneten mit den experimentell ermittelten Multiplettaufspaltungen können dann Schlüsse betreffs der Kopplungsverhältnisse gezogen werden.

Häufig ist es aber nicht möglich, mit Hilfe dieser Kriterien sicher zu entscheiden, ob für die Terme normale Kopplungsverhältnisse vorliegen und ob daher die Gültigkeit der Intensitätsformeln zu erwarten ist. Denn die R.-S.-K. ist keine durch streng abgrenzende Vorschriften definierte Kopplungsart. Es sind vielmehr alle möglichen Übergangsstadien zu anderen Kopplungsarten denkbar. Zeigen nun Übergänge zwischen Termen mit zweifelhaften Kopplungsverhältnissen anomale Intensitäten, so ist über deren Ursache nichts Bestimmtes auszusagen. Entweder kann die Kopplung bereits anomal sein, oder aber es liegen Störungen durch sekundäre Effekte wie Selbstabsorption und Stöße 2. Art vor.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ teilte nun der Verf. eine Anordnung mit, um lichtstarke Gasentladungen bei sehr niederen Drucken zu erzeugen. Bei hinreichend geringer Gasdichte wird die Selbstabsorption keinen störenden Einfluß mehr auf die Strahlung der Atome (Ionen) haben. Auch werden Stöße 2. Art nicht mehr auftreten, wenn die mittlere freie Weglänge der Atome (Ionen) so groß geworden ist, daß praktisch nur noch Zusammenstöße mit der Gefäßwand stattfinden. Wir dürfen daher erwarten, daß bei sehr niederem Druck die Strahlung der Atome (Ionen) unverfälscht zur Beobachtung gelangt. Unter diesen Bedingungen können wir dann aus den Intensitätsverhältnissen der Multiplettlinien Schlüsse über die Kopplungsverhältnisse der Terme ziehen.

In der vorliegenden Arbeit soll das Spektrum des Ar^+ bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor behandelt werden. Über die Kopplungsverhältnisse der Terme des einfach ionisierten Argons lassen sich in einigen Fällen bestimmte Angaben machen.

1) W. v. Meyeren, Ann. d. Phys. [5] 31. S. 164. 1938.

2. Die Elektronenkonfiguration und das Termschema des Ar^+

Über das Spektrum des einfach ionisierten Argons liegen mehrere neuere Untersuchungen vor. Im sichtbaren und in dem in Luft zugänglichen ultravioletten Spektralgebiet ist es besonders von Rosenthal¹⁾ sehr genau vermessen worden. De Bruin²⁾ hat den größten Teil der Linien in ein Termschema einordnen können. Zunächst sei über die Elektronenkonfiguration und das daraus resultierende Termschema eine kurze Zusammenfassung gegeben.

Die Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der möglichen Elektronenkonfigurationen des Ar^+ -Ions³⁾. Von den 17 Elektronen sind 16 auf die K-, L- und M-Schalen verteilt, wobei die beiden ersteren vollständig aufgefüllt und somit impulslos sind. Das gleiche gilt für die abgeschlossene Untergruppe 3s der M-Schale. Vier Elektronen befinden sich in der mithin nicht aufgefüllten Untergruppe 3p. Das 17. Elektron, das Leuchtelektron, kann sich ebenfalls in der 3p-Untergruppe, oder in einer höheren (3d, 4s, 4p usw.) aufhalten. Die resultierenden Terme sind also lediglich durch die vier 3p-Elektronen und das Leuchtelektron bestimmt. Im Grundzustand befindet sich das Leuchtelektron als fünftes, äquivalentes Elektron in der 3p-Untergruppe. Fünf äquivalente p-Elektronen ergeben nun einen ²P-Term: ²P_{1/2}, ²P_{3/2}. Diese sind die beiden untersten Terme des Ar^+ -Ions⁴⁾.

Tabelle 1
 Ar^+

Elektronenkonfiguration										Terme			
K	L		M			N				Basisterm ³ P		Basisterm ¹ D	Basisterm ¹ S
										Dublett	Quartett	Dublett	Dublett
1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s				
2	2	6	2	5						P			
2	2	6	2	4	1					P D F	P D F	S P D F G	D
2	2	6	2	4			1			P	P	D	S
2	2	6	2	4				1		S P D	S P D	P D F	P
2	2	6	2	4					1	P D F	P D F	S P D F G	D
2	2	6	2	4					1	P	P	D	S

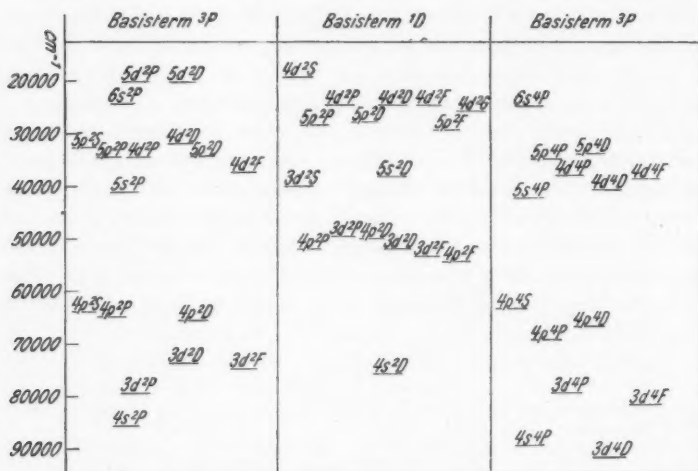
1) A. H. Rosenthal, Ann. d. Phys. 4. S. 49. 1930.

2) T. L. de Bruin, Ztschr. f. Phys. 48. S. 62. 1928; 51. S. 108. 1928; 61. S. 307. 1930.

3) T. L. de Bruin, a. a. O.

4) Die Termwerte der beiden Grundzustände sind: ²P_{1/2}: 223290 cm⁻¹, ²P_{3/2}: 224721 cm⁻¹. Sie liegen energetisch sehr viel tiefer als die angeregten Zustände. Übergänge zwischen diesen und den Grundzuständen liegen daher im Schumanngebiet und fallen damit außerhalb des Betrachtungskreises der vorliegenden Untersuchung (vgl. z. B. K. T. Compton, J. C. Boyce, H. N. Russel, Phys. Rev. (2) 32. S. 179. 1928).

In den angeregten Zuständen befindet sich das Leuchtelektron als nichtäquivalentes Elektron in einer höheren Bahn ($3d$, $4s$ usw.). Der Rumpf des Ar^+ -Ions mit seinen vier äquivalenten $3p$ -Elektronen ergibt nun drei verschiedene Basisterme: $^3P_{0,1,2}$, 1D_2 , 1S_0 (die Grundzustände des Ar^{++} -Ions). Entsprechend der Hundschen Regel ist der 3P -Term der tiefste, der 1S -Term der höchste. Kommt nun das Leuchtelektron hinzu, so ergeben sich im ganzen vier Termfolgen: ein Quartettsystem (Basisterm 3P) und drei Dublettsysteme (Basisterme 3P , 1D bzw. 1S). In der Tab. 1 sind rechts neben den

Abb. 1. Ar^+ , Termschema

verschiedenen Elektronenkonfigurationen die für verschiedene Zustände des Leuchtelektrons sich ergebenden Terme mitgeteilt.

Abb. 1 zeigt das Termschema, und zwar die beiden Dublettsysteme mit den Basistermen 3P und 1D und das Quartettsystem (Basisterm 3P). Die Multipletttaufspaltung der Terme ist der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Das auf dem Basisterm 1S aufgebaute Dublettsystem enthält nur einige wenige Terme. Es ist in die vorliegende Untersuchung nicht mit einbezogen worden.

Die Tab. 2 gibt die Termwerte und die Größe der Multipletttaufspaltung für die einzelnen Terme an. Dabei sind für regelrechte Terme (die tiefste Komponente hat die kleinste innere Quantenzahl J) die Termdifferenzen mit negativem Vorzeichen versehen.

Tabelle 2. Ar^+ , Termwerte

Elektronen-Konfiguration	Term	Termwert	Term-differenz	Elektronen-Konfiguration	Term	Termwert	Term-differenz
$^3P + 3p$	$^3P_{3/2}$	224 721		$^3P + 4d$	$^3P_{1/2}$	34 819,88	
	$^3P_{1/2}$	223 290	1431		$^3P_{3/2}$	34 161,88	- 658,00
	$^3P_{1/2}$	80 044,50			$^4P_{1/2}$	38 583,18	- 299,00
	$^3P_{3/2}$	79 085,59	- 958,91		$^4P_{3/2}$	38 284,18	- 420,60
	$^3D_{3/2}$	73 667,15			$^4P_{1/2}$	37 863,58	
	$^3D_{3/2}$	74 279,58	- 612,43		$^3D_{3/2}$	32 197,69	
	$^3F_{3/2}$	75 260,76			$^3D_{5/2}$	32 042,57	155,12
	$^3F_{3/2}$	74 606,87	653,89		$^4D_{1/2}$	41 079,08	121,80
	$^4P_{1/2}$	79 543,06			$^4D_{3/2}$	40 957,28	188,61
	$^4P_{3/2}$	79 768,71	225,65		$^4D_{5/2}$	40 768,67	206,29
$^3P + 3d$	$^4P_{3/2}$	80 260,26	491,55	$^3P + 5s$	$^4D_{3/2}$	40 562,38	
	$^4D_{1/2}$	92 427,28			$^3F_{1/2}$	37 938,38	
	$^4D_{3/2}$	92 273,30	153,98		$^3F_{3/2}$	37 165,88	772,50
	$^4D_{5/2}$	92 123,68	149,62		$^4F_{1/2}$	39 661,58	
	$^4D_{5/2}$	92 016,65	107,03		$^4F_{3/2}$	39 130,03	531,55
	$^4F_{1/2}$	82 568,08			$^4F_{5/2}$	38 680,44	449,59
	$^4F_{3/2}$	82 037,49	530,59		$^4F_{5/2}$	38 414,11	266,33
	$^4F_{5/2}$	81 646,87	390,62		$^3P_{3/2}$	41 664,18	
	$^4F_{5/2}$	81 383,02	263,85		$^3P_{1/2}$	40 840,18	824,00
	$^4F_{5/2}$	81 383,02			$^4P_{1/2}$	43 160,38	
$^3P + 4s$	$^3P_{3/2}$	86 510,88			$^4P_{3/2}$	42 532,62	627,76
	$^3P_{1/2}$	85 496,14	1014,74		$^4P_{5/2}$	41 803,48	729,14
	$^4P_{1/2}$	90 512,88		$^3P + 5p$	$^3S_{1/2}$	33 047,04	
	$^4P_{3/2}$	89 668,48	844,40		$^4S_{1/2}$	—	
	$^4P_{5/2}$	89 152,78	515,70		$^3P_{3/2}$	34 648,66	
	$^3S_{1/2}$	63 665,08			$^3P_{1/2}$	34 558,70	89,96
	$^4S_{1/2}$	63 705,60			$^4P_{1/2}$	35 595,29	
	$^3P_{3/2}$	64 515,02	- 532,96		$^4P_{3/2}$	35 344,10	251,19
	$^3P_{1/2}$	65 047,98			$^4P_{5/2}$	35 055,20	288,90
	$^4P_{3/2}$	69 711,13			$^3D_{3/2}$	—	
	$^4P_{5/2}$	69 403,38	307,75		$^3D_{5/2}$	34 247,50	
	$^4P_{5/2}$	69 046,08	357,30		$^4D_{1/2}$	34 769,50	383,07
$^3P + 4p$	$^3D_{3/2}$	66 024,28			$^4D_{3/2}$	34 386,43	405,01
	$^3D_{5/2}$	65 361,19	663,09		$^4D_{5/2}$	33 981,42	489,98
	$^4D_{1/2}$	67 520,58			$^4D_{5/2}$	33 491,44	
	$^4D_{3/2}$	67 081,22	439,36				
	$^4D_{5/2}$	66 586,65	494,57				
	$^4D_{5/2}$	66 326,33	260,32				
	$^4D_{5/2}$	66 326,33					

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Elektronen-Konfiguration	Term	Termwert	Term-differenz	Elektronen-Konfiguration	Term	Termwert	Term-differenz
$^3P + 5d$	$^3P_{1/2}$	20 239,69	97,81	$^1D + 4d$	$^3S_{1/2}$	19 511,54	- 535,40
	$^3P_{3/2}$	20 337,50			$^3P_{3/2}$	24 772,54	
	$^3D_{3/2}$	20 169,10			$^3P_{1/2}$	25 307,94	
$^3P + 6s$	$^3P_{3/2}$	24 722,85	591,35		$^3D_{3/2}$	25 074,92	- 154,62
	$^3P_{1/2}$	24 131,50			$^3D_{1/2}$	25 229,54	
	$^4P_{1/2}$	25 942,33	325,75		$^3F_{7/2}$	24 615,66	95,86
	$^4P_{3/2}$	25 616,58	972,24		$^3F_{5/2}$	24 519,80	
	$^4P_{5/2}$	25 644,34			$^3G_{9/2}$	26 150,72	- 8,87
$^1D + 3d$	$^3S_{1/2}$	40 661,40	424,67		$^1D + 5s$	$^3D_{3/2}$	
	$^3P_{3/2}$	50 344,60		$^3D_{1/2}$		38 004,36	
	$^3P_{1/2}$	49 919,93		494,55		$^1D + 5p$	$^3P_{3/2}$
	$^3D_{3/2}$	52 419,08	$^3P_{1/2}$		28 664,46		
	$^3D_{1/2}$	51 924,53	$^3D_{1/2}$		28 121,46		- 11,32
	$^3F_{7/2}$	—	$^3D_{3/2}$		28 132,78		
	$^3F_{5/2}$	53 644,71	$^3G_{7/2}$	$^3F_{7/2}$	29 871,52	- 21,61	
	$^3G_{7/2}$	—		$^3F_{5/2}$	29 893,13		
	$^3G_{5/2}$	—					
	$^1D + 4s$	$^3D_{5/2}$	75 912,01	- 222,35			
$^3D_{3/2}$		76 134,36					
$^1D + 4p$	$^3P_{3/2}$	52 540,70	602,50				
	$^3P_{1/2}$	51 938,20					
	$^3D_{5/2}$	51 361,07	- 45,65				
	$^3D_{3/2}$	51 406,72					
	$^3F_{7/2}$	54 224,21	- 129,41				
	$^3F_{5/2}$	54 353,62					

3. Untersuchung der Kopplungsverhältnisse für die Ar^+ -Terme

Der einfachste und in vielen Fällen auch rechnerisch erfassbare Kopplungsfall für einen Term ist die (L, S)- oder Russel-Saunders-Kopplung (R.-S.-K.). Wie bereits in der Einleitung gesagt wurde, haben wir für das Vorliegen dieser Kopplungsart drei Kriterien: Die Landésche Intervallregel, den Zeemaneffekt und die Größe der Multiplettaufspaltungen der Terme.

Goudsmit und Humphreys¹⁾ haben gezeigt, daß für eine Elektronenkonfiguration, wie sie bei Ar^+ vorliegt, die Multiplett-

1) S. Goudsmit u. C. J. Humphreys, Phys. Rev. 31. S. 960. 1928.

aufspaltung berechnet werden kann, unter der Voraussetzung, daß reine R.-S.-K. gültig ist. Stimmen dann die berechneten Aufspaltungswerte mit den experimentell gefundenen überein, so sind die Kopplungsverhältnisse für die betreffenden Terme normal. Im anderen Falle müssen wir auf mehr oder weniger starke Abweichungen von der R.-S.-K. schließen.

Die Multiplettaufspaltung eines Termes ist die Folge der magnetischen Wechselwirkung zwischen dem Bahnmoment \vec{L} und dem Spin \vec{S} des Termes. Für den Fall, daß der Term durch ein Elektron (l, s) allein bestimmt ist, beträgt die (l, s)-Wechselwirkungsenergie:

$$\gamma = a \cdot l \cdot s \cdot \cos(l, s),$$

wo

$$(1) \quad a = \frac{R \cdot \alpha^2 \cdot Z_{\text{eff}}^4 \cdot h \cdot c}{n^3 \cdot l \cdot \left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot (l+1)}$$

die Aufspaltungskonstante ist $\left(\alpha = \frac{2\pi e^2}{h \cdot c}, \text{ Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante}\right)$.

Analog ist die (L, S)-Wechselwirkungsenergie eines Termes (L, S) einer Elektronenkonfiguration:

$$E = A \cdot L \cdot S \cdot \cos(L, S)$$

und nach Einführung des wellenmechanischen Cosinus:

$$\cos(L, S) = \frac{J \cdot (J+1) - L \cdot (L+1) + S \cdot (S+1)}{2 \cdot L \cdot S}$$

$$(2) \quad E = \frac{1}{2} A \cdot [J \cdot (J+1) - L \cdot (L+1) + S \cdot (S+1)].$$

Hierin ist A die Aufspaltungskonstante, die eine Funktion der Konstanten der einzelnen Elektronen der Konfiguration ist. Unter

1) Dieser Ausdruck gilt für wasserstoffähnliche Elektronenbahnen. Für Tauchbahnen ist $a = \frac{R \cdot \alpha^2 \cdot Z_i^3 \cdot Z_a^2 \cdot h \cdot c}{n^{*3} \cdot l \cdot \left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot (l+1)}$, wo Z_i die effektive Kernladung

innerhalb des Rumpfes, Z_a die außerhalb des Rumpfes ist. n^* ist die effektive Hauptquantenzahl.

Für den praktischen Gebrauch empfiehlt es sich, a in cm^{-1} anzugeben.

Dann wird $a = \frac{5,82 \cdot Z_i^3 \cdot Z_a^2}{n^3 \cdot l \cdot \left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot (l+1)}$ für wasserstoffähnliche Bahnen bzw.

$a = \frac{5,82 \cdot Z_i^3 \cdot Z_a^2}{n^{*3} \cdot l \cdot \left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot (l+1)}$ für Tauchbahnen.

der plausiblen Voraussetzung, daß die Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den Rumpfelektronen sehr klein ist gegenüber der Wechselwirkung der Rumpfelektronen untereinander, so daß ein Hinzufügen des Leuchtelektrons zum Rumpf die vektorielle Zusammensetzung der Rumpfpulse \vec{l}_R und \vec{s}_R nicht beeinflußt, setzen sich dann \vec{l}_R und \vec{l}_e , sowie \vec{s}_R und \vec{s}_e zu \vec{L} und \vec{S} des Termes zusammen, wenn \vec{l}_e und \vec{s}_e der Bahnimpuls bzw. der Spin des Leuchtelektrons sind. Damit ergibt sich der Aufspaltungsfaktor A zu:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= a_R \left[\frac{l_R \cdot (l_R + 1) - l_e \cdot (l_e + 1)}{2 \cdot L \cdot (L + 1)} + \frac{1}{2} \right] \cdot \left[\frac{s_R \cdot (s_R + 1) - s_e \cdot (s_e + 1)}{2 \cdot S \cdot (S + 1)} + \frac{1}{2} \right] \\ &+ a_e \left[\frac{l_e \cdot (l_e + 1) - l_R \cdot (l_R + 1)}{2 \cdot L \cdot (L + 1)} + \frac{1}{2} \right] \cdot \left[\frac{s_e \cdot (s_e + 1) - s_R \cdot (s_R + 1)}{2 \cdot S \cdot (S + 1)} + \frac{1}{2} \right]. \end{aligned} \right.$$

Hierin ist a_R die Aufspaltungskonstante der Rumpfkongfiguration (Basisterm) allein, a_e ist die Aufspaltungskonstante des Leuchtelektrons. Bei Kenntnis der Werte a_R und a_e läßt sich also Γ nach Gl. (2) berechnen.

Die Differenz $\Delta\Gamma$ der Γ -Werte für zwei Komponenten eines Mehrfachtermes gibt direkt die Multiplettaufspaltung. Sie ist im vorliegenden Fall eine einfache, lineare Funktion der Aufspaltungsgrößen a_R und a_e .

In der folgenden Tab. 3 sind die nach Gl. (3) bzw. (2) berechneten A -Werte und die Multiplettaufspaltungen ($\Delta\Gamma$ -Werte) aufgeführt. Für die Quartetterme sind die Gesamtaufspaltungen angegeben¹⁾.

Die Aufspaltungskonstante A und damit auch die Dublett-aufspaltung $\Delta\Gamma$ ist für die auf dem Basisterm 1D aufbauenden Terme nur von der Aufspaltungsgröße a_e des Leuchtelektrons abhängig. Für die Terme der Konfiguration $^3P + ns$ sind A und $\Delta\Gamma$ Funktionen von a_R allein.

Der Betrag der Aufspaltungskonstanten a_R des Rumpfes ist nun leicht anzugeben. Der Basisterm $^3P_{0,1,2}$ ist der Grundzustand des Ar^{++} -Ions. V. v. Kreussler²⁾ hat das Spektrum des Ar^{++} analysiert und findet für die Komponenten des Grundzustandes folgende Termwerte:

- 1) Allgemein ist die Gesamtaufspaltung eines Multiplettermes:

$$\Delta\Gamma = \Gamma(J_{\max}) - \Gamma(J_{\min}) = \begin{cases} A \cdot S \cdot (2L + 1) & \text{für } L > S \\ A \cdot L \cdot (2S + 1) & \text{für } L < S \end{cases}$$

- 2) V. v. Kreussler, Ztschr. f. Phys. 84. S. 42. 1933.

$$\left. \begin{array}{l} {}^3P_2 : 329975,6 \text{ cm}^{-1} \\ {}^3P_1 : 328857,2 \text{ cm}^{-1} \\ {}^3P_0 : 328398,1 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \Delta F = 1577,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Nach Goudsmit¹⁾ ist andererseits die Gesamtaufspaltung für einen ($3p^4 {}^3P_{0,1,2}$)-Term:

$$\Delta F = 3 a_R.$$

Daraus folgt;

$$a_R = \frac{1577,5}{3} = 525,8.$$

Wir besitzen jetzt hinreichende Unterlagen, um für einige Terme des Ar^+ die Größe der Multiplettaufspaltungen unter Voraussetzung der R.-S.-K. zu ermitteln. Wir beschränken uns dabei auf die Terme, die für das untersuchte Spektralgebiet von 2200 bis

Tabelle 3

Elektronen-Konfiguration	Term	A	ΔF	Elektronen-Konfiguration	Term	A	ΔF
${}^3P + s$	3P	$\frac{4}{3} a_R$	$2 a_R$	${}^1D + s$	1D	0	0
	4P	$\frac{2}{3} a_R$	$\frac{8}{3} a_R$	${}^3D + p$	3P	$-\frac{a_s}{2}$	$-\frac{3}{4} a_s$
${}^3P + p$	3S	—	—		3D	$\frac{a_s}{6}$	$\frac{5}{12} a_s$
	3P	$\frac{2}{3} a_R - \frac{a_s}{6}$	$a_R - \frac{a_s}{4}$		3F	$\frac{a_s}{3}$	$\frac{7}{6} a_s$
	3D	$\frac{2}{3} a_R - \frac{a_s}{6}$	$\frac{5}{3} \left(a_R - \frac{a_s}{4} \right)$	${}^1D + d$	1S	—	—
	4S	—	—		3P	$\frac{3}{4} a_s$	$\frac{5}{4} a_s$
	4P	$\frac{a_R}{3} + \frac{a_s}{6}$	$\frac{2}{3} (2 a_R + a_s)$		3D	$\frac{a_s}{2}$	$\frac{7}{4} a_s$
	4D	$\frac{a_R}{3} + \frac{a_s}{6}$	$\frac{5}{4} (2 a_R + a_s)$		3F	$\frac{7}{4} a_s$	$\frac{9}{4} a_s$
${}^3P + d$	3P	$-\frac{2}{3} a_R - \frac{a_s}{2}$	$-\frac{1}{4} (4 a_R + 3 a_s)$		3G	$\frac{9}{4} a_s$	$\frac{9}{4} a_s$
	3D	$\frac{2}{9} a_R - \frac{5}{18} a_s$	$\frac{5}{36} (4 a_R - 5 a_s)$				
	3F	$\frac{2}{9} (2 a_R - a_s)$	$\frac{7}{9} (2 a_R - a_s)$				
	4P	$\frac{1}{8} \left(-\frac{7}{3} a_R + 5 a_s \right)$	$\frac{1}{2} \left(-\frac{7}{3} a_R + 5 a_s \right)$				
	4D	$\frac{1}{72} (7 a_R + 25 a_s)$	$\frac{5}{48} (7 a_R + 25 a_s)$				
	4F	$\frac{1}{36} (7 a_R + 10 a_s)$	$\frac{7}{24} (7 a_R + 10 a_s)$				

1) S. Goudsmit, Phys. Rev. 31. S. 946. 1928.

4900 Å in Frage kommen. Durch Vergleich mit den experimentell ermittelten ΔI -Werten (Tab. 2) können wir dann feststellen, ob R.-S.-K. vorliegt oder nicht. Für die Quartetterme ziehen wir gleichzeitig die Landésche Intervallregel zur Prüfung der Kopplungsverhältnisse heran.

Das Dublettsystem mit dem Basisterm 1D

Konfiguration $^1D + ns$: Die resultierenden 2D -Terme sollten überhaupt nicht aufgespalten sein. Der Term $4s\ ^2D$ zeigt dagegen eine Aufspaltung von $-222,4\text{ cm}^{-1}$, weshalb wir auf eine nicht-normale Kopplung schließen müssen. Diese rührt offenbar von einer starken Resonanzstörung des $(^1D)4s\ ^2D$ -Termes durch den $(^3P)3d\ ^2D$ -Term her, worauf an anderer Stelle B. Edlén aufmerksam macht¹⁾.

Der Term $5s\ ^2D$ zeigt nur eine geringe Aufspaltung ($22,6\text{ cm}^{-1}$). Er ist aber bereits ein ziemlich hoch angeregter Zustand, so daß diese Aufspaltung auch für eine angenäherte R.-S.-K. zu groß sein dürfte.

Konfiguration $^1D + np$: Diese Konfiguration ergibt die Terme 2P , 2D , 2F . Ihre Aufspaltungen sollen sich verhalten wie $-9:5:14$.

$^1D + 4p$: Gefunden wurden folgende ΔI -Werte: $^2P: 602\text{ cm}^{-1}$, $^2D: -45,7\text{ cm}^{-1}$, $^2F: -129,4\text{ cm}^{-1}$. Die Aufspaltungen verhalten sich wie $-66:5:14,2$.

Der 2P -Term verhält sich nicht normal. Dagegen zeigen die 2D - und 2F -Terme das richtige Aufspaltungsverhältnis.

Aus den ΔI -Werten für diese beiden Terme folgt für die Aufspaltungskonstante a_p des $4p$ -Elektrons der Wert $-110,5$. Auf diesen Wert kommen wir später zurück.

$^1D + 5p$: Die ΔI -Werte sind: $^2P: 329\text{ cm}^{-1}$, $^2D: -11,3\text{ cm}^{-1}$, $^2F: -21,6\text{ cm}^{-1}$, ihr Verhältnis ist $-172:5:9,6$. Diese erhebliche Abweichung von dem theoretischen Verhältnis $-9:5:14$ deutet auf anomale Kopplung für alle drei Terme hin. Dies ist zu erwarten, da es sich um hoch angeregte Zustände handelt.

Konfiguration $^1D + nd$: Es resultieren die fünf Terme 2S , 2P , 2D , 2F , 2G . Ihre Aufspaltungen sollten sich verhalten wie $0:3:5:7:9$.

$^1D + 4d$: Die Aufspaltungswerte sind: $^2P: -535,4\text{ cm}^{-1}$, $^2D: -154,6\text{ cm}^{-1}$, $^2F: 95,9\text{ cm}^{-1}$, $^2G: -8,9\text{ cm}^{-1}$, und zeigen auch nicht annähernd die theoretisch zu erwartenden Verhältnisse. Da es sich außerdem wieder um hoch angeregte Zustände handelt, schließen wir, daß die Terme der Konfiguration $^1D + 4d$ anomale Kopplungsverhältnisse haben.

1) B. Edlén, Ztschr. f. Phys. 104. S. 407. 1937.

Die Dublett- und Quartettsysteme mit dem Basisterm 3P

Konfiguration $^3P + ns$: Es resultieren ein 3P - und ein 4P -Term. Die Aufspaltungen beider Terme hängen nur von der Konstanten a_R ab, und zwar sollten — unabhängig von der Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons — für alle 3P -Terme die Aufspaltungen gleich $2a_R$ sein, für alle 4P -Terme gleich $\frac{8}{3} \cdot a_R$. Die Größe a_R hatten wir oben zu 525,8 gefunden. Demnach sollte für die 3P -Terme sein: $\Delta I = 1051,6 \text{ cm}^{-1}$, für die 4P -Terme: $\Delta I = 1402 \text{ cm}^{-1}$.

Die experimentell gefundenen ΔI -Werte sind:

$4s^3P$: 1014,1 cm^{-1} , $5s^3P$: 824,0 cm^{-1} , $6s^3P$: 591,4 cm^{-1} ;
 $4s^4P$: 1360,1 cm^{-1} , $5s^4P$: 1356,9 cm^{-1} , $6s^4P$: 1298,0 cm^{-1} .

Die Übereinstimmung des ΔI -Wertes für den $4s^3P$ -Term mit der berechneten Aufspaltung ist recht gut, wir schließen daraus, daß für diesen Term mit guter Annäherung die R.-S.-K. gilt.

Für den Term $5s^3P$ und besonders für $6s^3P$ ist die Übereinstimmung mit dem berechneten ΔI schlecht. Wir nehmen daher anomale Kopplungsverhältnisse an, zumal es sich schon um höhere Anregungsstufen handelt. Bei dem $6s^3P$ -Term ist auch eine Resonanzstörung durch den Term $(^1D)4d^3P$ zu erwarten.

Bei den Quartettermen der Konfiguration $^3P + ns$ ist die Übereinstimmung der beobachteten ΔI -Werte mit dem berechneten Wert recht gut für $4s^4P$ und $5s^4P$; für $6s^4P$ ist die Abweichung vom theoretischen Wert schon erheblicher. Für $4s^4P$ und $5s^4P$ nehmen wir daher R.-S.-K. an, für $6s^4P$ nur angenäherte R.-S.-K.

Für die Kopplungsverhältnisse der Quartetterme können wir nun ferner die Landésche Intervallregel zur Prüfung anwenden. Danach sollen sich — bei reiner R.-S.-K. — die Abstände der Komponenten der 4P -Terme wie 5:3 verhalten. Aus den Term-differenzen in Tab. 2 finden wir folgende Verhältnisse: $4s^4P$: 5:3,1, $5s^4P$: 6:7, $6s^4P$: 3:9. Nach der Intervallregel kann man nur dem $4s^4P$ -Term reine R.-S.-K. zuschreiben.

Konfiguration $^3P + np$: Diese Konfiguration ergibt die Terme 2S , 3P , 2D , 4S , 4P , 4D .

$4p^3P, 4p^2D$: Die Aufspaltungen dieser Terme sollten sich wie 3:5 verhalten. Die gemessenen Aufspaltungswerte sind: 3P : — 533 cm^{-1} , 2D : 663 cm^{-1} ; sie verhalten sich also wie — 4:5.

$4p^4P, 4p^4D$: Die Gesamtaufspaltungen sollten sich verhalten wie 8:15. Die gemessenen Aufspaltungswerte sind: 4P : 665 cm^{-1} , 4D : 1194,2 cm^{-1} ; sie verhalten sich wie 8:14,4.

Mit Sicherheit ist der 3P -Term anomal, da er — entgegen der Erwartung — ein regelrechter Term ist.

Wir sind nun in der Lage, für alle Terme der Konfiguration $^3P + 4p$ die Multiplettaufspaltungen direkt zu berechnen, so daß wir uns nicht allein mit den Verhältnissen je zweier Aufspaltungswerte zu begnügen brauchen. Wir hatten für das Termsystem mit dem Basisterm 1D die Aufspaltungskonstante für das $4p$ -Elektron zu $-110,5$ gefunden. Wenn wir R.-S.-K. voraussetzen, dürfen wir fordern, daß der a_e -Wert für ein $4p$ -Elektron, das der Rumpfkongfiguration 3P hinzugefügt wird, nicht sehr verschieden ist von dem a_e -Wert des zur Konfiguration 1D hinzugefügten $4p$ -Elektrons. Setzen wir also wieder a_e zu $-110,5$ an, so erhalten wir für die Aufspaltungen der Terme der Konfiguration $^3P + 4p$ folgende Werte:

$$^2P: 553 \text{ cm}^{-1}, \quad ^2D: 922 \text{ cm}^{-1}, \quad ^4P: 627 \text{ cm}^{-1}, \quad ^4D: 1176 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Vergleich mit den experimentell bestimmten ΔF -Werten zeigt nun, daß sowohl der 2P -Term wie der 2D -Term anomal ist.

Dagegen ist die Übereinstimmung der experimentellen ΔF -Werte für den 4P - und den 4D -Term mit den berechneten Werten gut. Wir schließen daraus, daß für die Terme 4P und 4D R.-S.-K. gilt.

Die Landésche Intervallregel ist dagegen für beide Quartetterme nicht erfüllt (vgl. Tab. 2).

Konfiguration $^3P + nd$: Aus dieser Konfiguration ergeben sich je drei Dublett- und Quartetterme: 3P , 2D , 3F , 4P , 4D , 4F .

$^3P + 4d$: Wie die Tab. 3 zeigt, ist für diese Terme die Abhängigkeit der Multiplettaufspaltung von den Aufspaltungsfaktoren a_R und a_e nicht mehr so einfach, wie bei den bisher besprochenen Termen. Die Aufspaltungen stehen nicht mehr in rationalen Verhältnissen zueinander. Wir können aber wieder — wenigstens der Größenordnung nach richtig — die Aufspaltungen der einzelnen Terme berechnen. Hierzu benötigen wir die Kenntnis der Aufspaltungskonstante a_e für das $4d$ -Elektron. Die Bahn des $4d$ -Elektrons dürfen wir nun — bei normalen Kopplungsverhältnissen — als weitgehend wasserstoffähnlich annehmen. Dann können wir die Größe a_e nach Formel (1) berechnen, indem wir $Z_{\text{eff.}} = 2$ und $n = 4$ setzen.

Wir erhalten dann für das $4d$ -Elektron: $a_e = -0,1 \text{ cm}^{-1}$, d. h. der Beitrag, den die Aufspaltungskonstante a_e für die ΔF -Werte der Konfiguration $^3P + 4d$ liefert, ist zu vernachlässigen (vgl. Tab. 3). Wir berechnen dann folgende ΔF -Werte:

$$^2P: -525,8 \text{ cm}^{-1}, \quad ^2D: 292 \text{ cm}^{-1}, \quad ^3F: 818 \text{ cm}^{-1};$$

$$^4P: -614 \text{ cm}^{-1}, \quad ^4D: 390 \text{ cm}^{-1}, \quad ^4F: 1075 \text{ cm}^{-1}.$$

Experimentell wurden folgende Aufspaltungen gefunden:

$$^2P: -658 \text{ cm}^{-1}, \quad ^2D: 155,1 \text{ cm}^{-1}, \quad ^3F: 772,5 \text{ cm}^{-1};$$

$$^4P: -719,6 \text{ cm}^{-1}, \quad ^4D: 516,7 \text{ cm}^{-1}, \quad ^4F: 1247,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Abweichungen der experimentell gefundenen von den berechneten ΔE -Werten sind durchweg erheblich. Wir schließen daraus, daß die Wechselwirkung des $4d$ -Leuchtelektrons mit dem Rumpf anomal stark ist, und daß somit für sämtliche Terme die R.-S.-K. nicht gilt. Schließlich stellen wir wieder fest, daß für die Quartettterme der Konfiguration $^3P + 4d$ die Landéschen Intervallregeln nicht erfüllt sind.

Wir stellen nun das Ergebnis dieser Untersuchung in der folgenden Tab. 4 zusammen. Wir bezeichnen die Kopplungsverhältnisse derjenigen Terme als normal, deren Aufspaltungen mit den theoretisch zu erwartenden gut übereinstimmen (n), im anderen Falle bezeichnen wir sie als anomal (a).

Tabelle 4

Elektronen-konfiguration	Term	Kopplung	g -Werte	Elektronen-konfiguration	Term	Kopplung	g -Werte
$^3P + 4s$	3P	n	n	$^1D + 4s$	3D	a	n
	4P	n	n		$^1D + 5s$	3D	a
$^3P + 5s$	3P	a	a	$^1D + 4p$	3P	a	n/a
	4P	n	n/a		3D	n	n
$^3P + 6s$	3P	a	—	$^1D + 5p$	3F	n	n
	4P	a/n	—		3D	a	—
$^3P + 4p$	3S	—	a	$^1D + 4d$	3D	a	—
	3P	a	a		3F	a	—
	3D	a	a		3S	—	—
	4S	—	n		3P	a	—
	4P	n	n		3D	a	—
$^3P + 4d$	4D	n	n		3F	a	—
	3P	a	—		3G	a	—
	3D	a	—				
	3F	a	—				
	4P	a	—				
	4D	a	—				
	4F	a	—				

Als drittes Kriterium dafür, daß für einen Term die normale Kopplung gilt oder nicht, hatten wir die Aufspaltung der Terme im Magnetfeld genannt. Die Energieaufspaltung eines Termes in einem Feld H ist:

$$\Delta E = h \cdot o \cdot M \cdot g.$$

Hierin ist $o = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{e \cdot H}{2 \cdot m \cdot c}$ (Larmorfrequenz), M das magnetische Moment des Atoms (Ions) und g eine Funktion der Quantenzahlen des betreffenden Zustandes, der magnetische Aufspaltungsfaktor.

Für reine R.-S.-K. ergibt die Theorie den Wert:

$$(4) \quad g = 1 + \frac{J \cdot (J + 1) + S \cdot (S + 1) - L \cdot (L + 1)}{2 J \cdot (J + 1)}.$$

(Landéscher g -Faktor).

Die Größe der Term-aufspaltungen im Magnetfeld und damit der Betrag von g läßt sich durch Messung des Zeemaneffektes der Multiplettlinien bestimmen. Stimmt dann der so ermittelte g -Wert mit dem Landéschen Wert Gl. (4) überein, so liegt für die betreffende Termkomponente R.-S.-K. vor.

Für einige Ar^+ -Terme sind nun die g -Werte von Bakker, de Bruin und Zeeman¹⁾ experimentell bestimmt worden. Ihre Ergebnisse sind in der Tab. 4 jeweils in der letzten Spalte eingetragen. n bedeutet normale g -Werte entsprechend Gl. (4), also auch normale Kopplung. a bedeutet g -Werte, die von Gl. (4) abweichen, also anomale Kopplung.

Soweit die g -Werte bestimmt sind, besteht gute Übereinstimmung mit unseren aus der Größe der Multiplettaufspaltung bestimmten Aussagen über die Kopplungsverhältnisse. Lediglich der Term $^1D + 4s$ hat auf Grund der gefundenen g -Werte normale Kopplungsverhältnisse, während andererseits seine viel zu große Multiplettaufspaltung auf anomale Kopplungsverhältnisse schließen läßt. Außerdem muß, wie schon weiter oben gesagt wurde, mit einer starken Resonanzstörung dieses Termes durch den Term $(^3P)3d^2D$ gerechnet werden. Eine eindeutige Bestimmung der Kopplungsverhältnisse erscheint unter diesen Umständen als sehr zweifelhaft.

4. Beobachtungen über die Intensitätsverhältnisse innerhalb der einzelnen Multipletts

Nachdem wir im vorigen Abschnitt die Kopplungsverhältnisse für die Ar^+ -Terme besprochen haben, wollen wir jetzt die Übergänge zwischen diesen Termen auf ihre Intensitäten hin untersuchen. Wir beschränken uns dabei zunächst auf die Intensitätsverhältnisse innerhalb der einzelnen Multiplettübergänge. Diese können wir — unter der Voraussetzung, daß für die Terme R.-S.-K. gültig ist — mit Hilfe der Intensitätsformeln von Sommerfeld, Hönl und Kronig²⁾ berechnen. Bei einigen einfachen Multiplettübergängen genügen zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse auch die Summenregeln, die ihrerseits in den Intensitätsformeln enthalten sind.

1) C. J. Bakker, T. L. de Bruin, P. Zeeman, *Ztschr. f. Phys.* **51**. S. 114. 1928; **52**. S. 299. 1929; C. J. Bakker, T. L. de Bruin, *Ztschr. f. Phys.* **62**. S. 32. 1930.

2) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 5. Aufl. 1931, Verlag Vieweg & Sohn. — Eine für die Rechnung sehr geeignete Form der Intensitätsformeln findet sich bei L. Pauling u. S. Goudsmit, *The structure of line spectra*, S. 140, New-York und London 1930.

Nachfolgend sind die zu erwartenden Intensitäten — berechnet nach der Summenregel bzw. den Intensitätsformeln — für die im Spektrum des Ar^+ beobachteten Dublett- und Quartettübergänge mitgeteilt:

	$^3S_{1/2}$
$^2P_{3/2}$	2
$^2P_{1/2}$	1

	$^3P_{3/2}$	$^3P_{1/2}$
$^2P_{3/2}$	5	1
$^2P_{1/2}$	1	2

	$^3P_{3/2}$	$^3P_{1/2}$
$^2D_{5/2}$	9	
$^2D_{3/2}$	1	5

	$^3D_{5/2}$	$^3D_{3/2}$
$^2D_{5/2}$	14	1
$^2D_{3/2}$	1	9

	$^3D_{5/2}$	$^3D_{3/2}$
$^3F_{4/2}$	20	
$^3F_{3/2}$	1	14

	$^3F_{4/2}$	$^3F_{3/2}$
$^3F_{4/2}$	27	1
$^3F_{3/2}$	1	20

	$^3F_{4/2}$	$^3F_{3/2}$
$^3G_{7/2}$	35	
$^3G_{5/2}$	1	27

	$^4S_{1/2}$
$^4P_{3/2}$	3
$^4P_{1/2}$	2
$^4P_{1/2}$	1

	$^4P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^4P_{1/2}$
$^4P_{3/2}$	100	44	
$^4P_{1/2}$	44	13	40
$^4P_{1/2}$		40	8

	$^4P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^4P_{1/2}$
$^4D_{7/2}$	100		
$^4D_{5/2}$	22,5	52,6	
$^4D_{3/2}$	2,5	26,4	20,8
$^4D_{1/2}$		4,2	20,8

	$^4D_{7/2}$	$^4D_{5/2}$	$^4D_{3/2}$	$^4D_{1/2}$
$^4D_{7/2}$	100	16,6		
$^4D_{5/2}$	16,6	50,5	20,4	
$^4D_{3/2}$		20,4	23,4	14,6
$^4D_{1/2}$			14,6	14,6

	$^4D_{7/2}$	$^4D_{5/2}$	$^4D_{3/2}$	$^4D_{1/2}$
$^4F_{7/2}$	100			
$^4F_{5/2}$	11,4	68,6		
$^4F_{3/2}$	0,6	14,5	45	
$^4F_{1/2}$		0,8	11,2	28

In den Tabellen 5—7 sind die beobachteten Multiplettlinien des Ar^+ -Spektrums zusammengestellt. Jeweils in der ersten Spalte sind die Bezeichnungen der Übergänge eingetragen, in der zweiten Spalte die Wellenzahlen in cm^{-1} . Die dritte Spalte enthält die beobachteten Intensitätswerte und ist wieder in drei mit a, b, c bezeichnete Kolonnen unterteilt. In a sind die von Rosenthal¹⁾ angegebenen Intensitätswerte eingetragen, in b die von de Bruin²⁾, soweit er nicht die Werte von Rosenthal übernommen hat. Die Kolonne c enthält die Intensitätswerte, die mit dem in einer früheren

1) A. H. Rosenthal, a. a. O.

2) T. L. de Bruin, a. a. O.

Tabelle 5
Ar⁺. Dublettspektrum, Basisterm ¹D

Kombination	Wellenzahl cm ⁻¹	Intensität			Kombination	Wellenzahl cm ⁻¹	Intensität		
		a	b	c			a	b	c
4p ² P _{3/2} —4d ² S _{1/2}	33 029,2	4	—	2	4p ² F _{7/2} —4d ² F _{7/2}	29 833,8	6	—	5
4p ² P _{3/2} —4d ² S _{1/2}	32 426,7	4	—	1	4p ² F _{7/2} —4d ² F _{5/2}	29 738,1	3	—	—
4p ² F _{5/2} —4d ² D _{3/2}	29 278,8	3	—	2	4p ² F _{5/2} —4d ² F _{5/2}	29 704,4	4	—	—
4p ² F _{7/2} —4d ² D _{3/2}	29 149,3	3	—	2	4p ² F _{7/2} —4d ² F _{7/2}	29 608,3	7	—	6
4p ² F _{5/2} —4d ² D _{1/2}	29 123,8	2	—	—	4p ² F _{5/2} —4d ² G _{7/2}	28 194,0	9	—	9
4p ² P _{3/2} —4d ² P _{3/2}	27 768,2	3	—	—	4p ² F _{7/2} —4d ² G _{7/2}	28 073,7	6	—	10
4p ² P _{3/2} —4d ² P _{1/2}	27 232,7	3	—	—	4p ² F _{7/2} —4d ² G _{5/2}	28 064,6	4	—	—
4p ² P _{3/2} —4d ² P _{1/2}	27 165,8	5	—	1	4p ² P _{3/2} —4d ² D _{3/2}	27 465,9	7	—	3
4p ² P _{3/2} —4d ² P _{1/2}	26 630,3	3	—	—	4p ² P _{3/2} —4d ² D _{1/2}	27 311,4	6	—	2
4p ² D _{3/2} —4d ² F _{7/2}	26 887,0	6	—	5	4p ² P _{3/2} —4d ² D _{1/2}	26 708,7	—	—	—
4p ² D _{3/2} —4d ² F _{5/2}	26 841,6	4	—	0,5—1	4p ² D _{3/2} —4d ² P _{3/2}	26 634,1	4	—	1—2
4p ² D _{3/2} —4d ² F _{5/2}	26 745,5	6	—	6	4p ² D _{3/2} —4d ² P _{1/2}	26 099,4	5	—	—
4p ² D _{3/2} —4d ² D _{3/2}	26 331,9	4	—	—	4p ² D _{3/2} —4d ² P _{1/2}	26 588,5	—	—	—
4p ² D _{3/2} —4d ² D _{1/2}	26 286,3	6	—	3	4s ² D _{3/2} —4p ² P _{3/2}	24 196,1	8	—	8
4p ² D _{3/2} —4d ² D _{1/2}	26 177,2	4	—	—	4s ² D _{3/2} —4p ² P _{1/2}	23 593,7	7	—	2—3
4p ² D _{3/2} —4d ² D _{1/2}	26 131,6	5	—	—	4s ² D _{3/2} —4p ² P _{1/2}	23 371,3	8	—	15
4s ² D _{3/2} —4p ² D _{3/2}	24 773,3	6	—	4	4s ² D _{3/2} —4p ² F _{7/2}	21 687,8	15	—	20
4s ² D _{3/2} —4p ² D _{3/2}	24 727,7	8	—	10	4s ² D _{3/2} —4p ² F _{5/2}	21 558,5	6	—	1
4s ² D _{3/2} —4p ² D _{1/2}	24 551,0	9	—	20	4s ² D _{3/2} —4p ² F _{5/2}	21 780,7	9	—	15
4s ² D _{3/2} —4p ² D _{1/2}	24 505,3	5	—	3					

Arbeit¹⁾ beschriebenen Glühkathodenrohr bei einem Druck von etwa $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor beobachtet wurden.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich bei den von Rosenthal und de Bruin, sowie bei den in Kolonne c der Tabellen 5—7 gemachten Angaben lediglich um geschätzte Werte handelt, also nicht um absolute Intensitätsmessungen. Rosenthal²⁾ bemerkt zu seinen Angaben, daß sie „in der üblichen Weise nach Zehnerskala möglichst einheitlich geschätzt sind, wobei sehr starke Linien mit 15 bzw. 20, sehr schwache mit 00 bezeichnet werden. Gerade noch wahrnehmbare Linien tragen die Bezeichnung 000⁴. De Bruin³⁾ gibt nur in seinen beiden ersten Arbeiten eigene Intensitätsabschätzungen. In der dritten Arbeit benutzt er die Werte

1) W. v. Meyeren, a. a. O. In den Abb. 4c und 5a dieser Arbeit sind Ausschnitte des bei diesem Druck erhaltenen Spektrums wiedergegeben.

2) A. H. Rosenthal, a. a. O.

3) T. L. de Bruin, a. a. O.

Tabelle 6
 Ar^+ -Dublettspektrum (Basisterm 3P)

Kombination	Wellenzahl (cm^{-1})	Intensität			Kombination	Wellenzahl (cm^{-1})	Intensität		
		a	b	c			a	b	c
$4p\ ^3D_{3/2}-6s\ ^3P_{1/2}$	41 301,4	3	—	1—2	$4p\ ^3P_{1/2}-6s\ ^3P_{1/2}$	40 384,0	2	—	1
$4p\ ^3D_{3/2}-6s\ ^3P_{1/2}$	41 229,7	1	—	1	$4p\ ^3P_{1/2}-6s\ ^3P_{1/2}$	40 325,4	2	—	1—2
$4p\ ^3D_{3/2}-6s\ ^3P_{1/2}$	40 638,6	2	—	1	$4p\ ^3P_{1/2}-6s\ ^3P_{1/2}$	40 916,9	00	—	—
$3d\ ^3D_{3/2}-5p\ ^3P_{1/2}$	39 720,9	4	—	4	$4p\ ^3P_{1/2}-6s\ ^3P_{1/2}$	39 792,7	0	—	—
$3d\ ^3D_{3/2}-5p\ ^3P_{1/2}$	39 630,8	2	—	1	$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3D_{3/2}$	33 826,6	5	—	0,5
$3d\ ^3D_{3/2}-5p\ ^3P_{1/2}$	39 018,6	4	—	5	$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3D_{3/2}$	33 318,7	5	—	0,5—1
$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3P_{1/2}$	31 861,7	4	4	—	$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3D_{3/2}$	33 163,5	5	—	—
$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3P_{1/2}$	31 198,7	5	3	1—2	$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3D_{3/2}$	—	—	—	—
$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3P_{1/2}$	30 541,1	4	2	—	$4p\ ^3P_{1/2}-4d\ ^3P_{1/2}$	30 352,7	7	5	4
$4p\ ^3P_{1/2}-4d\ ^3D_{3/2}$	33 005,4	6	—	2	$4p\ ^3P_{1/2}-4d\ ^3P_{1/2}$	30 228,0	6	2	2—3
$4p\ ^3P_{1/2}-4d\ ^3D_{3/2}$	32 317,4	8	—	2—3	$4p\ ^3P_{1/2}-4d\ ^3P_{1/2}$	29 694,9	4	2	0,5
$4p\ ^3P_{1/2}-4d\ ^3D_{3/2}$	—	—	—	—	$4p\ ^3P_{1/2}-4d\ ^3P_{1/2}$	—	—	—	—
$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3F_{7/2}$	28 859,0	6	6	1—2	$4p\ ^3S_{1/2}-5s\ ^3P_{1/2}$	22 826,4	8	—	3—4
$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3F_{7/2}$	28 085,6	6	5	8	$4p\ ^3S_{1/2}-5s\ ^3P_{1/2}$	22 000,9	1	—	—
$4p\ ^3D_{3/2}-4d\ ^3F_{7/2}$	28 195,6	8	4	6	$4s\ ^3P_{1/2}-4p\ ^3S_{1/2}$	22 845,7	5	5	2—1
$4p\ ^3P_{1/2}-5s\ ^3P_{1/2}$	23 384,4	4	4	—	$4s\ ^3P_{1/2}-4p\ ^3S_{1/2}$	21 830,9	8	6	10
$4p\ ^3P_{1/2}-5s\ ^3P_{1/2}$	23 675,1	5	5	1—2	$4s\ ^3P_{1/2}-4p\ ^3P_{1/2}$	21 995,9	10	7	(20)
$4p\ ^3P_{1/2}-5s\ ^3P_{1/2}$	24 208,2	4	1	—	$4s\ ^3P_{1/2}-4p\ ^3P_{1/2}$	21 463,0	9	6	(15—10)
$4p\ ^3P_{1/2}-5s\ ^3P_{1/2}$	22 850,8	3	2	—	$4s\ ^3P_{1/2}-4p\ ^3P_{1/2}$	20 981,2	10	5	(20)
					$4s\ ^3P_{1/2}-4p\ ^3P_{1/2}$	20 448,1	5	3	(—)

von Rosenthal. Für die bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor erhaltenen Spektren sind die in den Kolonnen c eingetragenen Intensitätswerte folgendermaßen abgeschätzt: Die schwächsten Linien, die unter dem Komparatormikroskop gerade noch so deutlich zu erkennen sind, daß sich ihre Lage gegen das Vergleichsspektrum sicher angeben läßt, haben die Intensität 0,5. Die stärkeren Linien tragen dann die Bezeichnungen 1—10. Linien 5—10 sind sehr kräftig, aber noch nicht überstrahlt, so daß die Lage ihrer Schwerpunkte genau anzugeben ist. Linienintensitäten über 10 bedeuten so kräftige Schwärzungen, daß die Linien infolge Überstrahlung verbreitert erscheinen, und die Angabe ihrer Schwerpunkte deshalb weniger genau wird.

Es ist also nicht zulässig, die in den Tabellen 5—7 in den Kolonnen a, b und c eingetragenen Werte ohne weiteres miteinander zu vergleichen. Dagegen dürfen Intensitätsverhältnisse zweier oder mehrerer Linien der einen Messung mit den Intensitätsverhältnissen der gleichen Linien einer anderen Messung ohne große Bedenken

Tabelle 7
Ar⁺-Quartetttspektrum (Basistern ³P)

Kombination	Wellen- zahl (cm ⁻¹)	Intensität			Kombination	Wellen- zahl (cm ⁻¹)	Intensität		
		a	b	c			a	b	c
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{3/2}$	28 942,8	5	5	2-3	$4p\ ^4P_{3/2} - 6s\ ^4P_{3/2}$	43 768,9	3	—	1-2
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{5/2}$	28 840,6	5	4	4	$4p\ ^4P_{3/2} - 6s\ ^4P_{5/2}$	43 461,3	3	—	0,5
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{5/2}$	28 754,4	6	6	1-2	$4p\ ^4D_{3/2} - 6s\ ^4P_{3/2}$	41 942,3	5	—	1
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{5/2}$	28 634,9	6	5	15	$4p\ ^4D_{3/2} - 6s\ ^4P_{5/2}$	41 681,9	1	—	0,5
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{7/2}$	28 632,5	8	9		$4p\ ^4D_{5/2} - 6s\ ^4P_{3/2}$	41 577,8	3	—	2
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{7/2}$	28 483,7	6	3	4	$4p\ ^4D_{5/2} - 6s\ ^4P_{5/2}$	41 464,5	2	—	1
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{7/2}$	28 446,3	9	8	5	$4p\ ^4D_{7/2} - 6s\ ^4P_{3/2}$	41 138,8	2	—	1
$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4D_{7/2}$	28 277,9	6	5	3	$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4P_{3/2}$	31 847,9	7	5	3-4
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{3/2}$	28 840,6	5	4	—	$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4P_{5/2}$	31 539,8	8	5	1
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{5/2}$	28 667,1	3	3	—	$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4P_{5/2}$	31 427,1	7	4	2
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{5/2}$	28 401,0	6	4	1-2	$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4P_{7/2}$	30 820,1	7	5	4
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	28 390,8	5	3	1-2	$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4P_{7/2}$	30 762,1	7	5	3
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	28 172,8	7	5	1-2	$4p\ ^4P_{3/2} - 4d\ ^4P_{9/2}$	30 463,1	6	3	1
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	27 951,4	10	10	7	$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4P_{3/2}$	28 797,0	2	2	—
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	27 912,4	6	6	4	$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4P_{5/2}$	28 723,2	5	8	1-2
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	27 906,7	8	7	6	$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4P_{5/2}$	28 042,4	5	2	2
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	27 859,3	10	10	10	$4s\ ^4P_{3/2} - 4p\ ^4S_{3/2}$	26 807,2	10	10	8
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	26 563,4	5	5	—	$4s\ ^4P_{3/2} - 4p\ ^4S_{5/2}$	25 962,9	15	9	8
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	26 441,7	8	7	2-3	$4s\ ^4P_{3/2} - 4p\ ^4S_{5/2}$	25 447,1	9	10	5
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	26 312,6	6	4	—	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{3/2}$	25 797,4	7	4	1
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	26 123,9	6	5	2	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{5/2}$	25 686,7	7	4	—
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	26 023,9	3	4	—	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{5/2}$	25 690,4	3	6	1
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	26 002,1	4	3	—	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{7/2}$	25 430,1	6	3	—
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	25 818,2	5	3	2	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{7/2}$	25 346,1	8	4	—
$4p\ ^4D_{3/2} - 4d\ ^4F_{7/2}$	25 763,7	4	3	—	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{9/2}$	25 192,2	10	5	3
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	24 783,4	6	5	4	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{9/2}$	25 042,7	7	5	—
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	24 548,6	7	4	15	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{9/2}$	24 906,6	10	8	5
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	24 523,1	5	6	3	$3d\ ^4D_{3/2} - 4p\ ^4D_{9/2}$	24 752,7	7	4	—
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	24 360,2	10	10	20					
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	24 054,2	5	6	2					
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	23 920,7	5	4	2					
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	23 793,9	2	2	—					
$4p\ ^4D_{3/2} - 5s\ ^4P_{3/2}$	23 426,5	0	3	—					

verglichen werden. Selbstverständlich sind derartige Vergleiche nur qualitativer Art. Ferner dürfen nur Linien miteinander verglichen werden, die in einem möglichst engen Frequenzbereich liegen. Den Frequenzbereich, in welchen die Linien eines Multiplettüberganges fallen, dürfen wir als genügend eng betrachten, um die Intensitäten der Linien untereinander abschätzen zu können.

Wir untersuchen nun die Intensitätsverhältnisse innerhalb der einzelnen Ar^+ -Linienmultipletts darauf, ob sie mit den Intensitätsverhältnissen übereinstimmen, die wir mit Hilfe der Intensitätsformeln bzw. der Summenregel zu Anfang dieses Abschnittes berechnet haben, oder nicht. Das Ergebnis bringen wir in der folgenden Zusammenstellung. In dieser sind die Übergänge nach den Kopplungsverhältnissen der Ausgangs- und Endterme geordnet (vgl. Tab. 4). In den Spalten a und b sind die Intensitätsverhältnisse eingetragen, wie sie sich aus den Messungen Rosenthals bzw. de Bruins ergeben, in Spalte c die aus dem Spektrum der Entladung bei $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor erhaltenen Verhältnisse. n bedeutet normale Intensitätsverhältnisse, d. h. solche, die den mit Hilfe der Intensitätsformeln berechneten entsprechen. a sind solche, die völlig von den berechneten abweichen (anomale Intensitätsverhältnisse).

Übergänge zwischen zwei normalen Termen

	Intensitätsverhältnisse		
	a	b	c
$(^3P) 4p \ ^1D - (^3P) 6s \ ^1P$	(a)		(n) ¹⁾
$(^3P) 4p \ ^4P - (^3P) 6s \ ^4P$	(a)		(n) ¹⁾
$(^3P) 4p \ ^1D - (^3P) 5s \ ^1P$	a	a	n
$(^3P) 4s \ ^1P - (^3P) 4p \ ^1S$	a	a	n

Übergänge zwischen normalen Ausgangstermen und anomalen Endtermen

	Intensitätsverhältnisse		
	a	b	c
$(^1D) 4s \ ^2D - (^1D) 4p \ ^2D$	a		n
$(^1D) 4s \ ^2D - (^1D) 4p \ ^2F$	a		n

Übergänge zwischen anomalen Ausgangstermen und normalen Endtermen

	Intensitätsverhältnisse		
	a	b	c
$(^1D) 4p \ ^2D - (^1D) 4d \ ^2F$	a		n
$(^1D) 4p \ ^2F - (^1D) 4d \ ^2F$	a		n
$(^1D) 4p \ ^2F - (^1D) 4d \ ^2G$	a		n
$(^1D) 4p \ ^2F - (^1D) 4d \ ^1D$	a		a
$(^1D) 4p \ ^2D - (^1D) 4d \ ^2D$	a		(a) ¹⁾
$(^1D) 4p \ ^2D - (^1D) 4d \ ^2P$	a		a
$(^3P) 4p \ ^4P - (^3P) 4d \ ^4P$	a	a	a
$(^3P) 4p \ ^4P - (^3P) 4d \ ^4D$	a	a	a
$(^3P) 4p \ ^4D - (^3P) 4d \ ^4D$	a	a	(n) ¹⁾
$(^3P) 4p \ ^4D - (^3P) 4d \ ^4F$	a	a	n

1) Es sind nicht sämtliche Linien des Multiplettüberganges beobachtet worden. Die Kennzeichnung der Intensitätsverhältnisse ist daher nur mit geringerer Sicherheit möglich.

Übergänge zwischen anomalen Termen

	Intensitätsverhältnisse		
	a	b	c
$(^1D) 4p\ ^3P - (^1D) 4d\ ^3P$	a		a
$(^1D) 4s\ ^3D - (^1D) 4p\ ^3P$	a		n
$(^3P) 4p\ ^3P - (^3P) 6s\ ^3P$	a		a
$(^3P) 4p\ ^3D - (^3P) 6s\ ^3P$	a		a
$(^3P) 4p\ ^3S - (^3P) 5s\ ^3P$	a		a
$(^3P) 4p\ ^3P - (^3P) 5s\ ^3P$	a	a	a
$(^3P) 4p\ ^3P - (^3P) 4d\ ^3P$	a	a	n
$(^3P) 4p\ ^3P - (^3P) 4d\ ^3D$	n		n
$(^3P) 4p\ ^3D - (^3P) 4d\ ^3F$	a	a	n
$(^3P) 4p\ ^3D - (^3P) 4d\ ^3P$	a	a	a
$(^3P) 4p\ ^3D - (^3P) 4d\ ^3D$	a		(a) ¹⁾

Übergänge zwischen Termen
mit z. T. unbekannten Kopplungsverhältnissen

	Intensitätsverhältnisse		
	a	b	c
$(^1D) 4p\ ^3P - (^1D) 4d\ ^3S$	a		n
$(^3P) 3d\ ^3D - (^3P) 5p\ ^3P$	a		n
$(^3P) 3d\ ^4D - (^3P) 4p\ ^4D$	a	a	n
$(^3P) 4s\ ^3P - (^3P) 4p\ ^3S$	a	a	a

5. Auswertung der Beobachtungsergebnisse

Die vorstehende Zusammenstellung zeigt, daß die von Rosenthal und de Bruin beobachteten Intensitätsverhältnisse (Spalte a und b) für sämtliche Multipllettübergänge — bis auf den Übergang $(^3P) 4p\ ^3P - (^3P) 4d\ ^3D$ — anomal sind. Die in der Entladung bei sehr geringem Druck beobachteten Intensitätsverhältnisse (Spalte c) sind dagegen für die Übergänge zwischen Termen mit normaler Kopplung stets normal. Aber auch bei Übergängen zwischen einem normalen und einem anomalen Term und selbst bei solchen zwischen zwei anomalen Termen finden wir in vielen Fällen normale Intensitätsverhältnisse.

Hieraus folgt zunächst, daß die von Rosenthal und de Bruin gefundenen anomalen Intensitäten zum großen Teil durch sekundäre Effekte in den benutzten Lichtquellen verursacht sind. Rosenthal²⁾ benutzte die kondensierte Entladung in einer Geisslerröhre und die elektrodenlose Ringentladung. Der Gasdruck variierte zwischen 2 und 0,05 Tor. De Bruin³⁾ untersuchte sogar die kondensierte

1) Es sind nicht sämtliche Linien des Multipllettüberganges beobachtet worden. Die Kennzeichnung der Intensitätsverhältnisse ist daher nur mit geringerer Sicherheit möglich.

2) A. H. Rosenthal, a. a. O.

3) T. L. de Bruin, a. a. O.

Entladung im Geisslerrohr bei etwa 20 Tor. Bei derartig hohen Gasdichten sind Selbstabsorption und Stöße 2. Art unausbleiblich. Besonders die Selbstabsorption bewirkt eine Verfälschung der Intensitätswerte. Dies lassen die stets zu großen Intensitäten der Satelliten aller in den Tabellen 5—7 aufgeführten Linienmultipletts erkennen. Bei Selbstabsorption werden Linien großer Intensität auch verhältnismäßig stärker absorbiert als die weniger intensiven. Daher werden die Intensitäten der Satelliten stets als zu groß beobachtet.

Dieser die Intensitäten verfälschende Einfluß der Selbstabsorption sei an einem besonders krassen Beispiel näher erläutert. Wir betrachten den Quartettübergang $4p\ ^4D-4d\ ^4F$. Für diesen Übergang ergeben die Intensitätsformeln z. B. folgende Intensitätswerte (vgl. Abschnitt 4):

$$^4D_{1/2}-^4F_{1/2}:100, \quad ^4D_{1/2}-^4F_{3/2}:0,6, \quad ^4D_{3/2}-^4F_{3/2}:0,8,$$

d. h. die Hauptlinie $^4D_{1/2}-^4F_{1/2}$ sollte 100—200mal so intensiv sein wie die beiden Satelliten $^4D_{1/2}-^4F_{3/2}$ und $^4D_{3/2}-^4F_{3/2}$. Die letzteren dürften daher auf den Spektrogrammen überhaupt nicht, oder nur sehr schwach festzustellen sein. Wie Tab. 7 zeigt, sind diese Satelliten bei den Messungen a und b jedoch mit Intensitäten beobachtet worden, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die übrigen Linien des Multipletts. Bei der Messung c sind die Satelliten dagegen überhaupt nicht beobachtet worden.

Als erstes Teilergebnis stellen wir daher fest:

In der Entladung im Glühkathodenrohr bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor sind sekundäre, die Linienintensitäten beeinflussende Effekte unmerklich klein. Die Strahlung der Atome (Ionen) kommt unverfälscht zur Beobachtung.

Als weiterer Befund der Untersuchung ergab sich die Tatsache, daß häufig Übergänge zwischen solchen Termen, die auf Grund unserer Kopplungskriterien nicht der R.-S.-K. unterliegen, dennoch die Intensitäten zeigen, die wir aus den Intensitätsformeln von Sommerfeld, Hönl und Kronig berechnen. Die Gültigkeit der Intensitätsformeln ist also kein Kriterium für das Vorliegen reiner R.-S.-K. Die R.-S.-K. ist dadurch gekennzeichnet, daß die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls \vec{l}_i und dem Spin \vec{s}_i eines Elektrons sehr gering ist gegenüber der Wechselwirkung zwischen den Bahndrehimpulsen \vec{l}_i, \vec{l}_k und zwischen den Spins \vec{s}_i, \vec{s}_k verschiedener Elektronen. Die $\vec{l}_i, \vec{l}_k, \dots$ setzen sich dann zum resultierenden Bahndrehimpuls \vec{L} zusammen, ebenso die $\vec{s}_i, \vec{s}_k, \dots$ zur Resultierenden \vec{S} . \vec{L} und \vec{S} wieder ergeben unter schwacher Kopplung den Gesamt-

drehimpuls \vec{J} . Neben \vec{J} haben also auch \vec{L} und \vec{S} die Bedeutung selbständiger Drehimpulse. Wird nun die (l_i, s_i) -Wechselwirkung stärker, bis sie schließlich von gleicher Größenordnung ist wie die (l_i, l_k) - bzw. (s_i, s_k) -Wechselwirkung, so verlieren die Größen \vec{L} und \vec{S} ihre Bedeutung. Lediglich \vec{J} existiert als selbständiger Drehimpuls [Übergang zur (j, j) -Kopplung].

Unsere drei Kriterien für das Bestehen der R.-S.-K., die Landésche Intervallregel, die Gültigkeit des Landéschen g -Faktors beim Zeemaneffekt und die absolute Größe der Multiplettaufspaltungen, gelten streng nur für sehr schwache (l_i, s_i) -Wechselwirkung, also für reine R.-S.-K. Bei größerer (l_i, s_i) -Wechselwirkung, d. h. größerer Multiplettaufspaltung, wird auch die Wechselwirkung zwischen dem l_i eines Elektrons und dem s_k eines anderen Elektrons merklich sein¹⁾. Die Landésche Intervallregel, der Ausdruck für den g -Faktor und der für die Größe der Multiplettaufspaltung Gl. (3) sind aber unter völliger Vernachlässigung der (l_i, s_k) -Wechselwirkung gebildet worden.

In den durch Korrespondenzbetrachtungen erhaltenen Ausdrücken für die Intensitäten der Multiplettlinien geht dagegen lediglich der Winkel zwischen den Drehimpulsen \vec{L} und \vec{S} ein. Die Intensitätsformeln müssen mithin in allen Kopplungsfällen gültig sein, bei welchen \vec{L} und \vec{S} als selbständige Drehimpulse existieren. Dies ist aber auch bei größerer (l_i, s_k) -Wechselwirkung, also bei nicht mehr reiner R.-S.-K. möglich.

Als weiteres Ergebnis formulieren wir: Die Intensitätsformeln von Sommerfeld, Hönl und Kronig sind nicht nur für strenge R.-S.-K. gültig, sondern sie geben auch für von der R.-S.-K. abweichende Kopplungsverhältnisse die Intensitäten der Multiplettlinien richtig wieder.

6. Die Intensitätsverteilung

innerhalb der Übergänge zwischen zwei Elektronenkonfigurationen

Jede Konfiguration mehrerer Elektronen ergibt im allgemeinen auch mehrere Terme. Für die folgende Betrachtung wollen wir von der Multiplettaufspaltung der Terme, also von der (L, S) -Wechselwirkung, absehen und jeden Term als einfach annehmen. Wir untersuchen die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Termkombinationen. Die Intensität einer Spektrallinie ist durch das Produkt aus der

1) Die Energie der (l_i, s_k) -Wechselwirkung ist proportional der 4. Potenz der effektiven Kernladung [vgl. Gl. (1)], die der (l_i, s_i) -Wechselwirkung dagegen der 3. Potenz von Z_{eff} .

Häufigkeit, mit welcher der Ausgangszustand vertreten ist (Besetzungszahl), und der Übergangswahrscheinlichkeit gegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt nun in erster Näherung lediglich von den Quantenzahlen der einzelnen Elektronen der Konfiguration ab. Den Einfluß der gegenseitigen Orientierung der Bahndrehimpulse der Elektronen wollen wir vernachlässigen. Wir nehmen daher für alle Terme einer Elektronenkonfiguration gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten an¹⁾. Dann werden die Besetzungszahlen zweier Terme sich unter gewissen Bedingungen wie die mittleren statistischen Gewichte $2L + 1^2$ der Terme verhalten, wenn nämlich die Terme nahezu gleich hoch liegen und wenn die Anregung durch den Stoß schneller Elektronen erfolgt. Für die Anregung durch schnelle Elektronen sind die Anregungsfunktionen der Linien in weiten Grenzen von der Elektronengeschwindigkeit unabhängig. Für kleine Elektronengeschwindigkeiten ändern sich dagegen die Anregungsfunktionen sehr stark schon bei kleinen Geschwindigkeitsänderungen²⁾. Unter der Annahme gleicher Übergangswahrscheinlichkeiten für die Terme und bei Anregung durch schnelle Elektronen müssen wir daher erwarten, daß das Verhältnis der Intensitätssumme aller von dem einen Term erfolgenden Übergänge zur Intensitätssumme der von dem andern Term ausgehenden gleich dem Verhältnis der statistischen Gewichte der Terme ist, d. h. die Intensitätssummen müssen mit zunehmenden Azimutalquantenzahlen L der Terme größer werden.

Wir können dies an den Termübergängen zwischen den Konfigurationen $(^1D) + 4p$ und $(^1D) + 4d$ des Ar^+ -Spektrums nachprüfen. Die Ausgangsterme $4d^2P$, $4d^2D$, $4d^2F$, $4d^2G$ liegen nahezu gleich hoch. Ferner liegen sämtliche Übergänge zwischen diesen Termen und denen der Konfiguration $(^1D) + 4p$ in einem hinreichend engen Frequenzbereich, um einen qualitativen Vergleich der Intensitäten

1) Die Übergangswahrscheinlichkeit ist wellenmechanisch durch den Ausdruck $\sum |\int q \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2^* d\tau|^2$ bestimmt ($d\tau$: das Volumenelement, Ψ_1 : die Eigenfunktion für den Ausgangszustand, Ψ_2^* : die konjugiert komplexe Eigenfunktion für den Endzustand. Die Integration ist über den ganzen Raum zu erstrecken, die Summierung erfolgt über alle drei Koordinaten q). Unter Vernachlässigung der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronen werden — in grober Näherung — Ψ_1 und Ψ_2 als Produkte der Eigenfunktion ψ_1, ψ_2, \dots der einzelnen Elektronen in ihren die betreffende Konfiguration bestimmenden Zuständen angesetzt. Damit werden die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle Terme einer Konfiguration einander gleich.

2) Das statistische Gewicht einer Termkomponente ist $2J + 1$. Die Termkomponenten des 4D -Termes z. B. haben die Gewichte 2, 4, 6, 8. Also ist das mittlere Gewicht des 4D -Termes: $\frac{2 + 4 + 6 + 8}{4} = 5 = 2L + 1$.

3) Vgl. W. Hanle, K. Larché, *Erg. d. exakt. Naturw.* 10. 1931.

vornehmen zu können. In dem Termschema Abb. 2 ist die Gesamtintensität aller zwischen zwei Dublettermen beobachteten Linien durch die Stärke der Verbindungsgeraden zwischen den Termen dargestellt, und zwar in Abb. 2a für die Entladung bei höherem Druck im Geisslerrohr (Tab. 5, Spalte a), in Abb. 2b für die bei sehr niederem Druck im Glühkathodenrohr (Tab. 5, Spalte c). Tatsächlich nehmen in Abb. 2b mit steigendem statistischen Gewicht des Ausgangsterms die Intensitäten zu, während dies bei höherem Gasdruck (Abb. 2a) nur schlecht erfüllt ist.

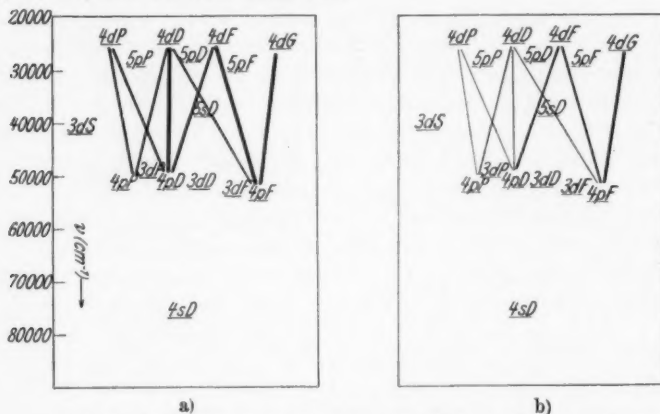


Abb. 2. Ar^+ , Übergänge zwischen den Elektronenkonfigurationen $(^1D) + 4p$ und $(^1D) + 4d$.

a) beobachtet in der Entladung bei höheren Drucken

b) beobachtet in der Entladung des Glühkathodenrohres bei $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor Druck

In der Entladung im Geisslerrohr erfolgt die Anregung vorwiegend durch langsame Elektronen, da wegen der höheren Gasdichte schon nach kurzen Beschleunigungswegen unelastische Zusammenstöße mit den Gasatomen erfolgen, besonders aber dann, wenn das Leuchten der positiven Säule zur Beobachtung gelangt (kleiner Potentialgradient in der positiven Säule).

In der Glühkathodenröhre bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor erfolgt die Anregung am Ort der Beobachtung, also hinter der Anode [vgl. Abb. 1 der früheren Arbeit¹⁾], durch schnelle Elektronen (bis zu 1800 e-Volt). Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons beträgt unter diesen Verhältnissen größenordnungsmäßig 300 m. Die Elektronen haben also sicher die gesamte, beschleunigende Spannung durchlaufen, ehe sie zum Stoß kommen.

1) W. v. Meyeren, a. a. O.

7. Übergänge zwischen Dublettermen
bei gleichzeitigem Wechsel der Rumpfkongfiguration

Die Tab. 8 enthält die beobachteten Übergänge vom Dublettensystem mit dem Basisterm 1D zum Dublettensystem mit der Basis 3P . Einige dieser Übergänge gehören zu den intensivsten Linien des Ar^+ -Spektrums, die in der Glühkathodenröhre bei niederem Druck beobachtet wurden. Bemerkenswert ist, daß unter diesen Entladungsbedingungen diejenigen Übergänge, bei denen sich die Azimutalquantenzahl L des Termes um ± 1 ändert, nicht, oder nur sehr schwach vorkommen (Tab. 8, Spalte c). Dagegen sind die Übergänge

Tabelle 8

Ar^+ . Übergänge zwischen Dublettermen mit den Basisconfigurationen 1D und 3P

Kombination	Wellenzahl (cm^{-1})	Intensität			Kombination	Wellenzahl (cm^{-1})	Intensität		
		a	b	c			a	b	c
$4s^2P_{1/2} (^3P) - 4p^2D_{3/2} (^1D)$	35 150,0	2	2	—	$4s^2P_{1/2} (^3P) - 4p^2P_{1/2} (^1D)$	34 572,7	5	5	10
$4s^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2D_{3/2} (^1D)$	35 104,4	2	2	—	$4s^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2P_{3/2} (^1D)$	33 970,2	8	8	100
$4s^2P_{1/2} (^3P) - 4p^2D_{5/2} (^1D)$	34 089,5	4	4	0,5	$4s^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2P_{1/2} (^1D)$	33 558,0	6	6	10
$3d^2P_{1/2} (^3P) - 4p^2P_{1/2} (^1D)$	28 106,3	5	5	1–2	$4s^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2P_{3/2} (^1D)$	32 955,4	6	6	5
$3d^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2P_{3/2} (^1D)$	27 503,8	4	4	2	$3d^2P_{1/2} (^3P) - 4p^2D_{3/2} (^1D)$	28 637,8	4	4	—
$3d^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2P_{1/2} (^1D)$	27 147,3	4	4	1	$3d^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2D_{5/2} (^1D)$	27 724,5	6	6	—
$3d^2P_{1/2} (^3P) - 4p^2P_{3/2} (^1D)$	26 544,9	5	5	20	$3d^2P_{3/2} (^3P) - 4p^2D_{1/2} (^1D)$	27 678,9	4	4	—
$3d^2D_{3/2} (^3P) - 4p^2D_{3/2} (^1D)$	22 918,5	5	5	0,5–1	$3d^2D_{1/2} (^3P) - 4p^2P_{1/2} (^1D)$	22 341,3	6	6	3
$3d^2D_{3/2} (^3P) - 4p^2D_{5/2} (^1D)$	22 872,9	6	6	5	$3d^2D_{3/2} (^3P) - 4p^2P_{3/2} (^1D)$	21 738,9	5	5	1–2
$3d^2D_{1/2} (^3P) - 4p^2D_{5/2} (^1D)$	22 306,1	8	8	5	$3d^2D_{1/2} (^3P) - 4p^2P_{1/2} (^1D)$	21 126,5	5	5	—
$3d^2D_{5/2} (^3P) - 4p^2D_{1/2} (^1D)$	22 260,6	5	5	1					

mit $\Delta L = 0$ sehr intensiv. In der Entladung bei höheren Drucken (Tab. 8, Spalte a und b) ist diese Abhängigkeit der Intensitätsverteilung vom Wert von ΔL nicht zu erkennen. Hier sind z. B. die Übergänge $3d^2P(^3P) - 4p^2P(^1D)$ und $3d^2P(^3P) - 4p^2D(^1D)$ gleich intensiv. Bei sehr niederem Druck (Spalte c) ist nur der erste Übergang beobachtet worden, während der letztere völlig fehlt. Das gleiche zeigen die Übergänge $4s^2P(^3P) - 4p^2P(^1D)$ und $4s^2P(^3P) - 4p^2D(^1D)$, nur ist hier der erste Übergang auch bei höheren Drucken der intensivere. Die bisherigen Untersuchungen haben nun ergeben, daß in der Entladung bei sehr niederen Drucken und bei Stoßanregung durch schnelle Elektronen die Strahlungsverhältnisse des angeregten Gases nicht durch sekundäre Effekte beeinflußt werden. Wir dürfen deshalb annehmen, daß auch bei den Kombinationen der Dublettterme mit verschiedener Basis die in der Spalte c der Tab. 8 mitgeteilten Intensitäten der ungestörten Strahlung der Ar^+ -Ionen entsprechen. Demnach besteht folgende Auswahlregel:

Ändert sich bei Übergängen zwischen Dublettermen zugleich mit einem Quantensprung des Leuchtelektrons auch die Rumpfkongfiguration, so werden solche Termkombinationen bevorzugt, bei denen die Azimutalquantenzahl L ungeändert bleibt ($\Delta L = 0$).

Zusammenfassung

Es wird das Spektrum des einfach ionisierten Argons besprochen. Die Kopplungsverhältnisse der Ar^+ -Terme lassen sich zum Teil aus der Größe der Multiplettaufspaltungen eindeutig bestimmen.

Es werden die Intensitätsverhältnisse innerhalb der einzelnen Linienmultipletts behandelt. In Entladungen bei höheren Gasdrücken erweisen sich die beobachteten Intensitätswerte stets als anomal. In der Entladung bei $1,2 \cdot 10^{-4}$ Tor entsprechen sie dagegen zum großen Teil den nach den Intensitätsformeln berechneten Werten. Die bei höheren Gasdrücken beobachteten Intensitäten sind vorwiegend durch Selbstabsorption verfälscht. Es wird ferner gefunden, daß die Intensitätsformeln von Sommerfeld, Hönl und Kronig nicht allein für Übergänge zwischen Termen mit reiner Russel-Saunders-Kopplung gelten, sondern auch noch für abweichende Kopplungsverhältnisse.

Es wird die Intensitätsverteilung innerhalb der Übergänge zwischen den Elektronenkonfigurationen $(^1D) + 4p$ und $(^1D) + 4d$ untersucht. Bei einfachen Anregungsverhältnissen muß die Intensitätssumme aller von einem Ausgangsterm erfolgenden Übergänge proportional dem statistischen Gewicht dieses Terms sein. Im Spektrum der Entladung des Glühkathodenrohres ist diese Gesetzmäßigkeit erfüllt, da die Anregung durch den Stoß schneller Elektronen erfolgt.

Für Dublettübergänge mit gleichzeitiger Änderung der Rumpfkongfiguration wird beobachtet, daß bevorzugt solche Übergänge stattfinden, bei welchen die Azimutalquantenzahlen der Ausgangs- und Endterme die gleichen sind.

Hannover, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 26. Oktober 1937)

Einfluß von Kaltbearbeitung und Wärmebehandlung auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von reinem Nickel

I. Gezogener Nickeldraht

Von Heinz Bittel

(Mit 15 Abbildungen)

I. Einleitung

Wenn man ein reines Metall plastisch verformt, erfahren seine physikalischen Eigenschaften eine Veränderung. Dies ist vor allem bei den technisch wichtigen Kaltbearbeitungen — Walzen, Hämmern, Pressen, Drahtziehen und Recken — beobachtet worden. Durch Erhitzen auf eine geeignete Temperatur tritt meist „Erholung“ ein. Es zeigt sich, daß ein mehr oder weniger ausgedehnter Temperaturbereich — die Erholungstemperatur — existiert, so daß kurzdauernde Wärmebehandlungen unterhalb dieser Temperatur kaum eine Änderung herbeiführen, während das Anlassen über diese Temperatur zur vollständigen Erholung führt. Das zeigt die Erholungskurve, welche für den elektrischen Widerstand in Abb. 1 schematisch dargestellt ist.

Für die verschiedenen Materialeigenschaften desselben Metalls erhält man meist dieselbe Erholungstemperatur. Dies gilt nach Beobachtungen von Tammann^{1)*)} für Nickel nicht. Er findet für den elektrischen Widerstand und die Thermokraft eine Erholungstemperatur von ungefähr 300° C, für die Härte und die magnetische Induktion von 600°. Dies läßt vermuten, daß die Erholung des Widerstands mit dem Curiepunkt des Nickels in Zusammenhang steht. Dem steht allerdings entgegen, daß Palladium und Platin

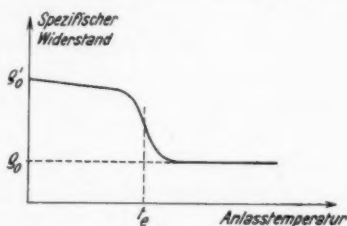


Abb. 1. Spezifischer Widerstand bei 0° C in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung des Metalls. q_0' = spez. Widerstand nach der Kaltbearbeitung; q_0 = spez. Widerstand nach der Erholung; t_e = Erholungstemperatur

*) Die hochstehend gesetzten Ziffern verweisen auf das Schrifttumverzeichnis am Schluß der Arbeit.

ebenfalls zwei Erholungsbereiche zeigen²⁾. Auch hier zeigen diese beiden Metalle die enge Verwandtschaft mit Nickel, die wir auch bei der Temperaturabhängigkeit des Widerstands feststellen konnten³⁾.

Nickel wird durch die Kaltbearbeitung magnetisch hart, d. h. die Koerzitivkraft nimmt zu, die Anfangspermeabilität ab. Außerdem ist zu erwarten, daß das Metall magnetisch anisotrop wird, was bei kaltgewalztem Nickelblech tatsächlich beobachtet wurde⁴⁾. An Nickeldraht läßt sich eine Anisotropie nur sehr unsicher unmittelbar durch magnetische Messungen feststellen. Dagegen kann man aus der Widerstandsänderung im Magnetfeld die Anisotropie ermitteln. In gewalzten Blechen ferromagnetischer Legierungen konnte unter Benutzung der für Nickel von W. Gerlach und seinen Schülern gefundenen Gesetzmäßigkeiten durch Widerstandsmessungen im Magnetfeld eine Anisotropie nachgewiesen werden^{5, 6)}.

Wir haben für einen durch Düsen gezogenen Nickeldraht den elektrischen Widerstand, den Temperaturkoeffizienten des Widerstands sowie die Feldabhängigkeit von Magnetisierung und Widerstand gemessen. Da die Widerstandsänderung im Längs- und Querschnitt beobachtet wurde, konnte die magnetische Anisotropie zahlenmäßig ermittelt werden. An derselben Probe wurden nach Wärmebehandlungen bei immer höheren Temperaturen dieselben Messungen wieder ausgeführt, um für die elektrischen und magnetischen Größen Erholungskurven zu gewinnen. Dabei zeigt sich, daß durch Glühen bei genügend hoher Temperatur die magnetische Anisotropie verschwindet. Besonders wichtig ist die Feststellung, wie der Übergang zum isotropen Nickel den Widerstand und die Magnetisierungskurve beeinflußt.

II. Vorbehandlung der Proben

Als Ausgangsmaterial wurde ein Carbonsynnickeldraht von 0,81 mm Durchmesser verwendet. Die spektralanalytische Untersuchung einer anderen Probe derselben Nickelsorte ergab die folgenden Verunreinigungen: Größenordnung 0,01% Fe und Spuren von Mn, Pb, Ag und Cu. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands, welcher sehr stark von der Reinheit abhängt, betrug für die Analysenprobe $\alpha_{0,100} = 6,69 \cdot 10^{-3}$ ³⁾, für den hier untersuchten Draht $6,65 \cdot 10^{-3}$ (vgl. § 2).

Der Draht wurde durch die Düsen eines Ziehens ohne Zwischenglühung auf 0,26 mm gezogen. Dies ergibt eine Kaltverformung von ungefähr 90%. Von dem gezogenen Draht wurden mehrere Proben untersucht (je etwa 8 cm lang), welche nach Ausweis der Abb. 3 und 10 dieselben Erholungskurven zeigten, obwohl

nicht alle Proben gleichzeitig und nicht bei den gleichen Anlaßtemperaturen getempert wurden.

Das Tempern geschah stets im Hochvakuum. Nach dem Erreichen der jeweiligen Anlaßtemperatur wurde der Ofen 45 Min. auf dieser gehalten. Dann wurde die Probe im Ofen gelassen, bis dieser erkaltet war, was mehrere Stunden dauerte.

Nach jeder Glühbehandlung wurden die elektrischen und magnetischen Messungen bei Raumtemperatur ausgeführt.

III. Versuchsanordnung

Zur Widerstandsmessung war der Draht mit jedem Ende zwischen Kupferbacken eingeklemmt (Abb. 2). Die Spannung am Nickeldraht und an einer vom gleichen Strom durchflossenen

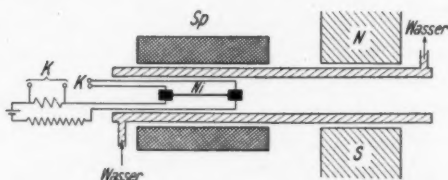


Abb. 2. Anordnung zur Widerstandsmessung im Magnetfeld.

Sp = Längsfeldspule;

N, S = Polschuhe des Elektromagneten;

Ni = Nickeldraht;

K = Kompensationsapparat

Normalohmbüchse wurde mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat gemessen^{*)}. In dieser Anordnung konnte der Widerstand des Drahtes beim Schmelzpunkt von Eis, in Wasserdampf und im Magnetfeld gemessen werden. Die Unsicherheit des Widerstandswerts beim Eispunkt betrug 0,02%, was einer Temperaturänderung von 0,03° entspricht^{**)}.

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten wurde der Widerstand bei der Temperatur von Wasserdampf gemessen. Der Temperaturkoeffizient

$$\alpha_{0,100} = \frac{R_t - R_0}{t \cdot R_0}$$

schwankte um weniger als 0,1% seiner Größe.

Bei Probe I waren Strom- und Spannungsdrähte unmittelbar am Nickel hart angelötet. Dies hat den Nachteil, daß während der Wärmebehandlung Metallatome des Lots und der angelöteten Drähte

^{*)} Über Einzelheiten der Widerstandsmessung vgl. unsere Präzisionsmessung des Nickelwiderstands^{*)}.

^{**)} Vor jeder Widerstandsmessung wurde die Probe entmagnetisiert.

in das Nickel hineindiffundieren können. Der Widerstand wurde hier bei Raumtemperatur gemessen (0,550 mV des Thermoelements Cu-Konstantan entsprechend einer Celsiustemperatur von 14,9°).

Zur Messung der Widerstandsänderung im Längsfeld wurde die Probe in eine Spule gebracht (Feld 47,2 Oe/Amp.; maximal 2260 Oe). Bei Messung des Widerstands im Querfeld befand sich die Probe zwischen den Polen eines Elektromagneten (Planpole 100 mm Durchmesser und 17 mm Abstand; Maximalfeld 13000 Oe). Die Feldstärke wurde durch Drehen einer Induktionsspule ballistisch gemessen.

Die Längsfeldspule war so am Elektromagnet befestigt, daß die ganze Meßvorrichtung mit eingebauter Probe vom Querfeld ins Längsfeld innerhalb einer Kühlvorrichtung verschoben werden konnte (Abb. 2). Dies ermöglicht die vor jeder Messung notwendige Entmagnetisierung in der Längsfeldspule vorzunehmen. Um einen eindeutigen Ausgangszustand zu haben, von dem aus die Widerstandsänderung gemessen wird, ist es notwendig, mit einer nach Gumlich und Rogowski⁷⁾ gebauten Anordnung zu entmagnetisieren.

Die Magnetisierungsmessung wurde ballistisch ausgeführt, indem die Probe innerhalb einer langen Feldspule (34,9 Oe/Amp.) aus einer kurzen Induktionsspule (2600 Windungen) herausgezogen wurde.

Die Messung der Magnetisierung und der Widerstandsänderung im Magnetfeld wurde bei Raumtemperatur ausgeführt.

IV. Änderung des elektrischen Widerstands bei der Wärmebehandlung

§ 1. Abb. 3 zeigt für den gezogenen Nickeldraht die prozentuale Widerstandsänderung durch Anlassen auf immer höhere Temperaturen. Bei niederer Anlaßtemperatur wird der Widerstandswert wenig geändert; zwischen 340 und 450° tritt die starke Abnahme um 2% ein. Über 600° erfolgt eine starke Zunahme, so daß der Wert für den kaltbearbeiteten Draht überschritten wird. Die Meßpunkte zeigen dort eine große Streuung. Durch Wärmebehandlung bei 800° und darüber erfährt der Widerstand eine erneute Abnahme, die für die Proben II und III in gleicher Weise erfolgt.

Der Verlauf der Kurve stimmt bis 450° mit Beobachtungen an Nickel von Tammann¹⁾ und Credner⁹⁾ überein. Für höhere Temperaturen beobachtet Tammann eine gleichmäßige schwache Widerstandsabnahme bis zur Anlaßtemperatur 800°; bei Credner bleibt der Widerstand von 450—750° konstant.

Die Widerstandszunahme bei höheren Anlaßtemperaturen wurde auch bei anderen Metallen beobachtet und mit dem Vorgang der Rekristallisation in Zusammenhang gebracht^{8, 9, 10)}. Eine erneute

Widerstandsabnahme bei höheren Temperaturen ist von Takahasi⁹⁾ im Fall von Silber beobachtet worden.

Der Wiederanstieg der Kurve in Abb. 3 tritt bei der Temperatur ein, für die die sichtbare Rekristallisation des reinen Nickels beginnt¹¹⁾. Daß Tammann und Credner bis zu ihrer höchsten Anlaßtemperatur (800 bzw. 750°) keinen Wiederanstieg beobachtet

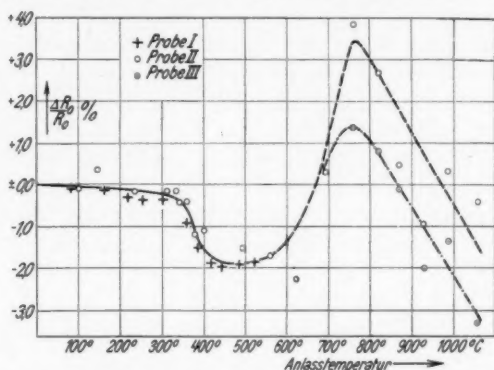


Abb. 3. Änderung des bei 0° (Probe II und III) bzw. Raumtemperatur (Probe I) gemessenen Widerstands durch Wärmebehandlung

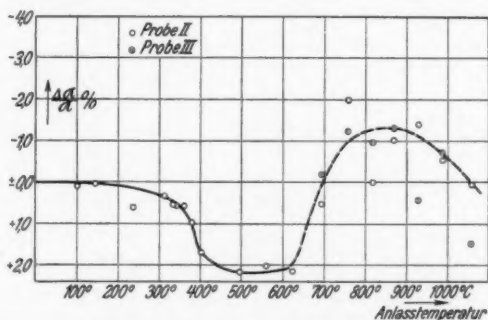


Abb. 4. Änderung des Temperaturkoeffizienten $\alpha_{0,100}$ des elektrischen Widerstands durch Wärmebehandlung

haben, hieße demnach, daß bei ihnen keine Rekristallisation eingetreten ist. Dies ist möglich, wenn ihr Nickel geringere Reinheit hatte. Die Rekristallisationstemperatur steigt mit zunehmender Verunreinigung des Nickels stark an^{12,13)}. Daß Credner kein reines Nickel verwendet hat, kann man aus dem hohen spezifischen Widerstand seiner Probe ersehen: $\varrho_{18,5} = 9,3 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; unser Carbylnickel $\varrho_{18,5} = 6,99 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ³⁾.

§ 2. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands ist für das kaltbearbeitete Nickel kleiner als beim weichen Metall. Er ist für den gezogenen Draht $6,525 \cdot 10^{-3}$, nach der Wärmebehandlung bei 495° $6,654 \cdot 10^{-3}$. Die prozentuale Änderung des Temperaturkoeffizienten ist in Abb. 4 nach unten aufgetragen, um die quantitative Übereinstimmung mit der Erholungskurve des Widerstands (Abb. 3) zu zeigen.

Diese Übereinstimmung zeigt, daß bei Nickel die Matthiessensche Regel nicht nur für Verunreinigungen gilt, wie wir dies für ein ausgedehntes Temperaturgebiet zeigen konnten³⁾, sondern auch für die Kaltbearbeitung und die Erholung¹⁴⁾. Wenn nämlich entsprechend der Matthiessenschen Regel die Kaltbearbeitung den Widerstand um einen temperaturunabhängigen Zusatzwert erhöht, ist die prozentuale Änderung des Temperaturkoeffizienten gleich der negativen Änderung des Widerstands:

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = - \frac{\Delta R}{R}.$$

Abb. 3 und 4 zeigen, daß diese Bedingung innerhalb der Meßgenauigkeit für alle Anlaßtemperaturen erfüllt ist.

Auch bei den hohen Anlaßtemperaturen stimmen die Abb. 3 und 4 überein. Die Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen ruft demnach im Metall Veränderungen hervor, die den Widerstand um einen temperaturunabhängigen Zusatzwert ändern. Insbesondere kann die Widerstandszunahme über 600° durch Sublimation des Metalls im Hochvakuum nicht erklärt werden. Auch zeigte die Wägung einer Probe keinen Gewichtsunterschied infolge der Wärmebehandlung.

V. Widerstandsänderung im Magnetfeld

§ 3. Bringt man ein Ferromagnetikum in ein Magnetfeld, so wird seine elektrische Leitfähigkeit viel stärker geändert als bei anderen Metallen. Besonders einfach werden die Verhältnisse, wenn die Richtung des Magnetfelds mit der Stromrichtung zusammenfällt (Längseffekt), oder dazu senkrecht steht (Quereffekt). Nickel zeigt im Längseffekt bei Raumtemperatur eine Widerstandszunahme^{15,16)}, im Querfeld stets Widerstandsabnahme¹⁷⁾. Mit zunehmendem Feld erreichen beide Effekte eine Sättigung (vgl. die schematische Abb. 5). Bei sorgfältiger Beobachtung erkennt man in hohen Feldern eine für Längs- und Quereffekt gleich große schwache Widerstandsabnahme (in Abb. 5 übertrieben groß gezeichnet).

Die Widerstandsänderung kann unmittelbar mit dem Magnetisierungsvorgang in Zusammenhang gebracht werden¹⁵⁾. Nach Weiss

stellen wir uns vor, daß ein Ferromagnetikum aus einzelnen Elementarbereichen besteht, die ein temperaturabhängiges magnetisches Moment besitzen. Die Richtung dieser Magnetisierungsvektoren ist durch das magnetische Feld, die Kristallrichtung und elastische Spannungen bestimmt. Die beobachtbare Magnetisierung ergibt sich als Summe dieser Vektoren, deren Richtung im entmagnetisierten Zustand willkürlich verteilt ist.

Durch ein äußeres Magnetfeld kann durch drei Arten von Vorgängen eine mit dem Feld wachsende Magnetisierung auftreten: 1. Die Elementarvektoren drehen sich in die Feldrichtung ein („Drehprozeß“). 2. Umklappen um 180° von Vektoren die entgegengesetzt zur Feldrichtung liegen („Klappprozeß“)*. Das Zusammenwirken dieser beiden Vorgänge ergibt die Magnetisierungskurve. Im Zustand der Sättigung sind alle Vektoren im Feld ausgerichtet. Eine Widerstandsänderung wird nur durch die Drehprozesse verursacht^{16, 18)}.



Abb. 5. Widerstandsänderung von Nickel im Magnetfeld parallel bzw. senkrecht zur Stromrichtung (schematisch)

Als 3. Vorgang hat man die Zunahme der Magnetisierung der einzelnen Elementarbereiche („wahre Magnetisierung“). Diese bewirkt die lineare Widerstandsabnahme in hohen Feldern¹⁵⁾, welche sich bei kleinen Feldern der durch die Drehprozesse verursachten Widerstandsänderung überlagert. Den Sättigungswert der Widerstandsänderung im Längsfeld $\Delta R_{\infty \parallel}$ bzw. im Querfeld $\Delta R_{\infty \perp}$ erhält man durch Extrapolation des geradlinigen Verlaufs bis zum Feld Null (Abb. 5). Im allgemeinen ist dabei noch das entmagnetisierende Feld zu berücksichtigen (vgl. § 4).

Nach Englert¹⁷⁾ besteht bei Nickel ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Widerstand und dem Winkel, den die Magnetisierungsvektoren mit der Stromrichtung bilden. Wird ein Magnetisierungsvektor aus der Winkellage ϵ (Abb. 6) in die Winkellage ϑ

*) Auf ein bestimmtes Bild des Vorgangs — ob „Klappprozeß“, „Schrumpfprozeß“ oder „Wandverschiebung“ — kommt es uns hier nicht an.

gedreht, so ruft dies eine Widerstandsänderung hervor, die proportional $(\cos^2 \vartheta - \cos^2 \varepsilon)$ ist*). Da im allgemeinen nicht alle Elementarvektoren dieselben Winkel mit der Stromrichtung bilden, ist die beobachtete relative Widerstandsänderung von den Mittelwerten der Winkeleinstellung abhängig:

$$(1) \quad \frac{\Delta R}{R} = a \cdot \sigma_{\infty}^2 \cdot (\overline{\cos^2 \vartheta} - \overline{\cos^2 \varepsilon}),$$

a ist eine temperaturabhängige Größe und σ_{∞} die Sättigungsmagnetisierung pro Gramm. Da die folgenden Messungen bei Raumtemperatur ausgeführt wurden und σ_{∞} von der Kaltbearbeitung nicht abhängt, ist $a \cdot \sigma_{\infty}^2$ eine Konstante.

Bei der Winkeleinstellung ϑ ist die Magnetisierung in Stromrichtung $\sigma_{\infty} \cdot \cos \vartheta$. Daher kann man für den Längseffekt die Widerstandsänderung durch die Magnetisierung ausdrücken:

$$(2) \quad \frac{\Delta R_{\parallel}}{R} = a \cdot (\sigma^2 - \sigma_0^2),$$

$(\sigma^2 - \sigma_0^2)$ ist die durch Drehprozesse hervorgerufene Änderung des Quadrats der Magnetisierung.

Als Sättigungswert des Längseffekts ($\vartheta = 0$) erhält man die Widerstandszunahme

$$(3) \quad \frac{\Delta R_{\infty \parallel}}{R} = a \cdot \sigma_{\infty}^2 \cdot (1 - \overline{\cos^2 \varepsilon}).$$

Für den Quereffekt ($\vartheta = 90^\circ$) die Widerstandsabnahme

$$(4) \quad \frac{\Delta R_{\infty \perp}}{R} = a \cdot \sigma_{\infty}^2 \cdot (0 - \overline{\cos^2 \varepsilon}).$$

Die Summe der Absolutwerte von Längseffekt und Quereffekt ist unabhängig von der Anfangslage (ε) der Vektoren

$$(5) \quad \frac{\Delta R_{\infty \parallel}}{R} - \frac{\Delta R_{\infty \perp}}{R} = a \cdot \sigma_{\infty}^2.$$

Für den isotropen entmagnetisierten Draht ist der Mittelwert

$$\overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{3};$$

nach Gl. (3) und (4) wird dann die Widerstandsänderung bei Sättigung im Längsfeld doppelt so groß wie im Querfeld.

Sind im entmagnetisierten Draht die Magnetisierungsvektoren nicht gleichmäßig über alle Raumrichtungen verteilt, so erhält man

*) Die Beziehung folgt unmittelbar aus der Thomson-Voigtschen Formel für die elektrische Leitfähigkeit anisotroper Körper, wenn man annimmt, daß der Elementarbereich in Richtung des magnetischen Vektors einen größeren spez. Widerstand hat als senkrecht dazu.

für das Verhältnis β der Sättigungswerte von Längs- und Quereffekt einen von 2 abweichenden Wert, aus dem man die Winkelverteilung berechnen kann. Nach Gl. (3) und (4) wird:

$$\overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{1 + \beta}.$$

Falls das kaltbearbeitete Nickel eine derartige Anisotropie zeigt, müssen sich also die Sättigungswerte der Widerstandsänderung von denen eines isotropen Materials unterscheiden.

§ 4. Bereits bei kleineren Feldstärken unterscheidet sich die Widerstandsänderung des gezogenen Drahts von der der wärmebehandelten Probe (Abb. 7). Die Abhängigkeit der Widerstands-

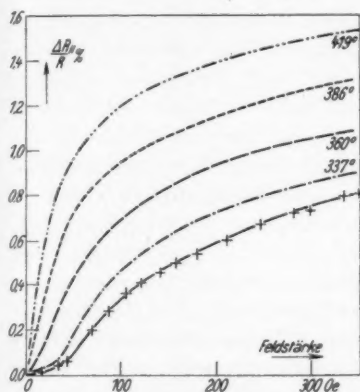


Abb. 7. Widerstandsänderung im Längsfeld für den gezogenen Draht (+) und nach der Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen (Probe I)

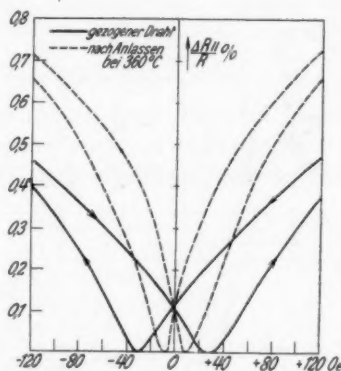


Abb. 8. Widerstandsänderung im Längsfeld beim Durchlaufen einer ganzen Hysteresekurve

änderung bei 300 Oe von der Anlaßtemperatur ist in Abb. 10 eingezeichnet. Die starke Erholungserscheinung wird zum Teil dadurch hervorgerufen, daß nach der Wärmebehandlung die Magnetisierung bei kleineren Feldern rascher anwächst, wie im kaltbearbeiteten Draht (§ 9).

Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich, wenn man die Widerstandsänderung während eines Magnetisierungszyklus feststellt (Abb. 8). Die Wärmebehandlung ruft eine Vergrößerung der Widerstandsänderung und eine Verkleinerung der „Widerstandskoerzitivkraft“ (Feld, für das der Widerstand ein Minimum zeigt) hervor. Diese stimmt, wie nach einer ähnlichen Untersuchung von Kersten¹⁹⁾ über die Magnetostraktion zu erwarten ist, mit der Koerzitivkraft der Magnetisierung

überein (§ 9). Die remanente Widerstandsänderung hängt nicht von der Wärmebehandlung ab (Abb. 10).

Für Probe II wurde die Widerstandsänderung bis zu hohen Längs- und Querfeldern verfolgt (Abb. 9)*). In Tab. 1 und Abb. 10 sind die Sättigungswerte der Widerstandsänderung der nacheinander bei den

verschiedenen Temperaturen getemperten Probe eingetragen.

Im Längsfeld kann der Sättigungswert unmittelbar der Abb. 9 entnommen werden. Um im Querfeld Sättigung zu erreichen, ist wegen der Entmagnetisierung ein stärkeres Magnetfeld notwendig**). Man kann hier die geradlinige Widerstandsabnahme bei hohen Feldern beobachten (Abb. 9). Die lineare Widerstandsabnahme ist unabhängig von der Kaltbearbeitung und Erholung:

$$-\frac{1}{R} \frac{dR}{dH} = 0,26 \cdot 10^{-8} \text{ Oe}^{-1}.$$

Zur Ermittlung des Sättigungswerts muß man die Geraden bis zum Feld $2\pi J_{\infty}$ verlängern (Entmagnetisierungsfaktor für einen Zylinder senkrecht zur Achse $= 2\pi$; J_{∞} = Sättigungsmagnetisierung pro Volumeneinheit).

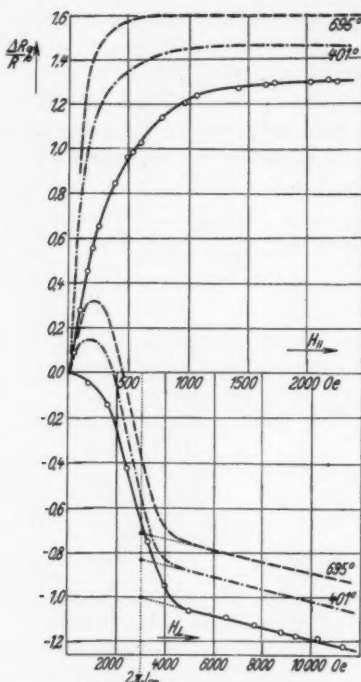
Im magnetisch weichen Zustand zeigt sich bei kleinen Querfeldern zunächst eine Widerstandszunahme (Abb. 9). Diese wird durch den Unterschied des Entmagnetisierungsfaktors in

Abb. 9. Widerstandsänderung in Längs- und Querfeld für den gezogenen Draht (○) und nach der Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen

Längs- bzw. Querrichtung hervorgerufen und ist ohne Einfluß auf den Sättigungswert. Wenn der Draht nicht genau senkrecht zu den Kraftlinien steht, bewirkt eine kleine Feldkomponente in Richtung

*) Ebenso wie in Abb. 7 und 8 sind auch hier nur einige Beispiele der sehr zahlreichen Messungen dargestellt. Alle Kurven zeigen im wesentlichen denselben Verlauf.

**) Die Entmagnetisierung spielt im Längsfeld keine Rolle; Dimensionsverhältnis 1 : 290.



Anlag- temp. in °	
20	
145	
237	
313	
334	
341	
360	
379	
401	
450	
495	
560	
625	
695	

Tabelle 1

Anlaß- temp. in °	$\frac{\Delta R_{\infty \parallel}}{R} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta R_{\infty \perp}}{R} \cdot 10^3$	$\left(\frac{\Delta R_{\infty \parallel}}{R} - \frac{\Delta R_{\infty \perp}}{R} \right) \cdot 10^3$	$\beta = \left(\frac{\Delta R_{\infty \parallel}}{R} \right) : \left(- \frac{\Delta R_{\infty \perp}}{R} \right)$	$\frac{1}{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{1 + \beta}$
20	+1,30	-1,00	2,30	1,30	0,43
145	+1,31	-1,00	2,31	1,31	0,43
237	+1,30	-1,02	2,32	1,27	0,44
313	+1,25	-1,06	2,31	1,18	0,46
334	+1,25	-1,07	2,32	1,17	0,46
341	+1,24	-1,08	2,32	1,15	0,47
360	+1,28	-1,03	2,31	1,24	0,45
379	+1,39	-0,93	2,32	1,49	0,40
401	+1,47	-0,84	2,31	1,75	0,36
450	+1,57	-0,73	2,30	2,15	0,32
495	+1,52	-0,77	2,29	1,97	0,34
560	+1,52	-0,79	2,31	1,93	0,34
625	+1,55	-0,77	2,32	2,01	0,33
695	+1,60	-0,72	2,32	2,22	0,31

des Drahtes eine merkliche Längsmagnetisierung. Erst in hohen Feldern hat die Magnetisierung die Richtung des äußeren Feldes.

§ 5. In Abb. 9 schieben sich durch die Wärmebehandlung die Kurven für Längs- und Quereffekt um gleiche Beträge nach oben. Abb. 10 zeigt diese gleichlaufende Erholung der beiden Sättigungswerte. Die Summe von Längs- und Quereffekt ist demnach unabhängig von der Kaltbearbeitung und Erholung. Tab. 1 gibt für diese Summe den Mittelwert $2,31 \cdot 10^{-2}$. Nach Gl. (5), die damit experimentell bestätigt ist, ergibt sich mit $\sigma_{\infty} = 54$ CGS. für die Konstante α der Wert $0,79 \cdot 10^{-8}$.

Wie Abb. 10 zeigt, ist die Erholung für die Widerstandsänderung im Längsfeld von 300 Oe viel größer als für den Sättigungswert. Nach der Wärmebehandlung bei höherer Temperatur ist das Nickel bei 300 Oe bereits magnetisch gesättigt, so daß dort die beiden Kurven zusammenfallen. Der kaltbearbeitete Draht zeigt für

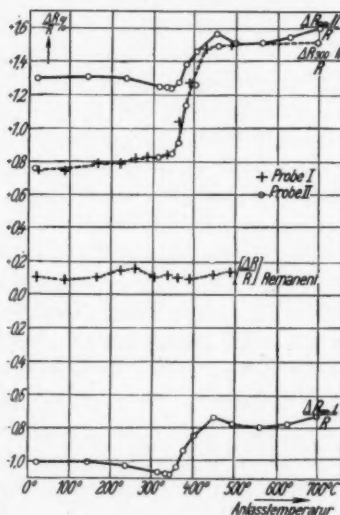


Abb. 10. Widerstandsänderung im Längsfeld von 300 Oe und bei Sättigung in Längs- und Querefeld in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur

300 Oe eine Magnetisierung $\sigma_{300} = 46$, während der Sättigungswert $\sigma_{\infty} = 54$ CGS. beträgt (Abb. 13). Der Unterschied der beiden Kurven in Abb. 10 (Widerstandsänderung im Längsfeld bei Sättigung bzw. bei 300 Oe) läßt sich für alle Temperaturen quantitativ aus den Magnetisierungswerten (Abb. 13) berechnen.

Nach Gl. (2) unterscheidet sich der Widerstand bei Sättigung von dem bei 300 Oe:

$$\frac{\Delta R_{\infty \parallel}}{R} - \frac{\Delta R_{300 \parallel}}{R} = a \cdot (\sigma_{\infty}^2 - \sigma_{300}^2).$$

Mit $a = 0,79 \cdot 10^{-5}$ wird dieser Unterschied für den kaltgezogenen Draht gleich $0,62\%$. Der beobachtete Wert beträgt nach Abb. 10 $0,58\%$. Diese Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß Gl. (2) nur für Magnetisierungsänderungen durch Drehprozesse gilt und außerdem kleine Fehler der Magnetisierungsmessung sich sehr stark auswirken.

Nach der Wärmebehandlung bei Temperaturen über 700° zeigen die Werte für die Widerstandsänderung im Magnetfeld wie bei der Widerstandsmessung in § 1 eine größere Streuung. Mitunter erwies sich der Sättigungswert der Widerstandsänderung zeitabhängig. Möglicherweise sind diese Erscheinungen auf einen schon öfters vermuteten Umwandlungspunkt von Nickel zurückzuführen. So findet z. B. Harrison²⁰⁾ bei 850° eine Änderung des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands. Auch der Paramagnetismus des Nickels zeigt bei 880° eine Änderung²¹⁾. In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, daß sich der von Schulze²²⁾ im ferromagnetischen Gebiet ($200-250^{\circ}$) beobachtete Umwandlungspunkt bei den Erholungserscheinungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften nicht zeigte.

§ 6. Nach Tab. 1 ist das Verhältnis β von Längseffekt zu Quereffekt für den gezogenen Draht 1,30; nach der Wärmebehandlung erhält man annähernd den theoretischen Wert 2,0 für isotrope Materialien. Die Kaltbearbeitung ruft demnach eine magnetische Anisotropie hervor. Aus β wurde nach Gl. (6) die mittlere Winkelverteilung $\overline{\cos^2 \epsilon}$ des entmagnetisierten Zustands berechnet und in Abb. 11 in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur aufgetragen.

Die Winkelverteilung hat für den gezogenen Draht den Wert 0,43, nimmt bis zur Anlaßtemperatur 341° etwas zu, um dann auf Werte abzufallen, die um den Wert $\frac{1}{3}$ für die gleichmäßige Winkelverteilung liegen. Im gezogenen Draht stellt also die Drahtachse eine Vorzugsrichtung für die Magnetisierungsvektoren dar. Durch Erwärmen über 450° erhält man isotrope Verteilung.

Die Erholungstemperatur dieser magnetischen Anisotropie (360 bis 450°) stimmt überein mit der Erholung der magnetischen Eigenschaften (§ 9) und des elektrischen Widerstands (Abb. 3). Ein Teil der Erholung des Widerstands ist allein durch den Übergang vom magnetisch anisotropen zum isotropen Zustand bedingt. Nach Gl. (1)

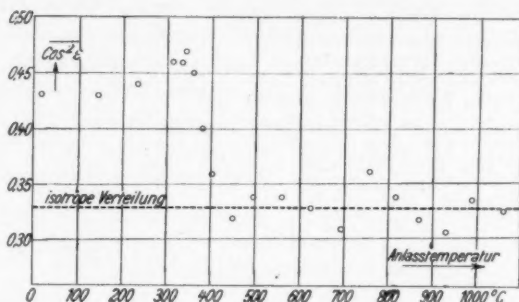


Abb. 11. Mittlere Winkelverteilung der Magnetisierungsvektoren nach der Wärmebehandlung bei verschiedenen Anlaßtemperaturen

ruft jede Änderung der Winkelverteilung eine Widerstandsänderung hervor. Die Winkelverteilung des gezogenen Drahtes $\overline{\cos^2 \epsilon} = 0,43$ geht bei der Wärmebehandlung in die Verteilung $\overline{\cos^2 \epsilon} = 0,33$ über. Dies ergibt mit $\alpha \cdot \sigma_{\infty}^2 = 2,31 \cdot 10^{-2}$ eine Widerstandsabnahme von 0,23%. Von der durch Erholung erfolgten Widerstandsabnahme von etwa 2% (Abb. 3) sind demnach 0,23 auf magnetische Vorgänge zurückzuführen. Der Rest ist die auch bei anderen Metallen beobachtete Erholungserscheinung des elektrischen Widerstands.

§ 7. *Glühbehandlung durch Stromdurchgang.* Die Probe I und zwei Proben eines Carbonsnickeldrahtes (0,2 mm Durchmesser) wurden durch Hindurchleiten von elektrischem Strom im Vakuum geglüht, um festzustellen, ob man dabei dieselben Ergebnisse wie bei der Wärmebehandlung im Ofen erhält. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse.

Diese Art der Glühbehandlung führt trotz hoher Anlaßtemperatur zu sehr verschiedenen Werten für die Winkelverteilung. Das Anlassen im Ofen bei Probe a führt zu Werten für die Winkelverteilung und Koerzitivkraft, die mit den Erholungskurven des gezogenen Drahtes gut übereinstimmen. Die Stromglühung führt zu verhältnismäßig hohen Werten für die Koerzitivkraft. Der Widerstand der Probe I ist nach der Stromglühung um 4% größer als nach der Wärmebehandlung bei 523°. Diese beobachtete Zunahme fügt sich gut in die Kurve von Abb. 3 ein.

Tabelle 2

Probe	Behandlung	β	$\overline{\cos^2 \epsilon}$	Koerzitivkraft Φ
<i>I</i>	Nach dem Tempern bis 523° durch Gleichstrom 4,1 Amp. 70 Min. auf Gelbglut	14,0	0,07	—
Carbonyl-Ni 0,2 mm <i>a</i>	Anlieferungszustand	1,81	0,36	16,4
	Ofenglühung 60 Min. bei 420°	2,09	0,324	14,6
	Ofenglühung 60 Min. bei 540°	—	—	3,9
	30 Min. durch Gleichstrom 2,0 Amp. auf Rotglut	2,85	0,26	4,6
<i>b</i>	110 Min. durch Gleichstrom 2,7 Amp. auf Gelbglut	1,20	0,46	4,9

VI. Änderung der magnetischen Eigenschaften bei der Wärmebehandlung

§ 8. Von den nach jeder Wärmebehandlung aufgenommenen Magnetisierungskurven sind in Abb. 12 drei Beispiele dargestellt.

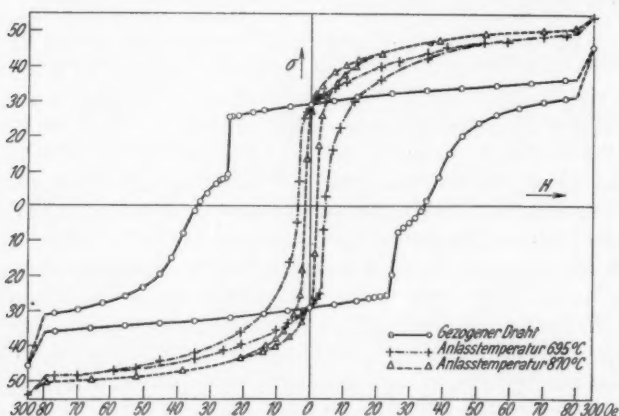


Abb. 12. Magnetisierungskurven für den gezogenen Draht und nach dem Tempern bei 695° und 870°

Alle Kurven sind bis 300 Oe ausgereut. Die Hysteresekurve des kaltgezogenen Drahtes zeigt eine Koerzitivkraft von 34 Oe und eine fast sprunghafte Änderung der Magnetisierung. Dies deutet darauf hin, daß in Richtung der Drahtachse eine gewisse Anhäufung von Magnetisierungsvektoren, die bei einer Feldstärke von 25 Oe in die entgegengesetzte Richtung umklappen, vorliegt.

Die Form der Magnetisierungskurve gestattet, Aussagen über die Winkelverteilung zu machen. Nach Weiss²³⁾ ist zum Umklappen eines Elementarvektors eine kritische Feldstärke antiparallel zu diesem Vektor notwendig. Da das Umklappen der Vektoren, die den Magnetisierungssprung in Abb. 12 hervorrufen, in einem kleinen Feldstärkenbereich erfolgt, müssen diese in einem kleinen Winkelraum in Richtung der Drahtachse liegen. (Die maximale Abweichung von der Achsrichtung berechnet sich zu $2,3^\circ$). Der Bruchteil n_1 der Magnetisierungsvektoren, die diese Vorzugslage einnehmen, läßt sich aus der Höhe des Magnetisierungssprungs $\Delta\sigma = 18$ CGS. berechnen. Da beim Umklappen aller Vektoren um 180° eine Magnetisierungsänderung von $2 \cdot \sigma_\infty$ auftreten müßte, ist:

$$\Delta\sigma = 2 \cdot n_1 \cdot \sigma_\infty.$$

Mit $\sigma_\infty = 54$ CGS. wird $n_1 = 0,17$.

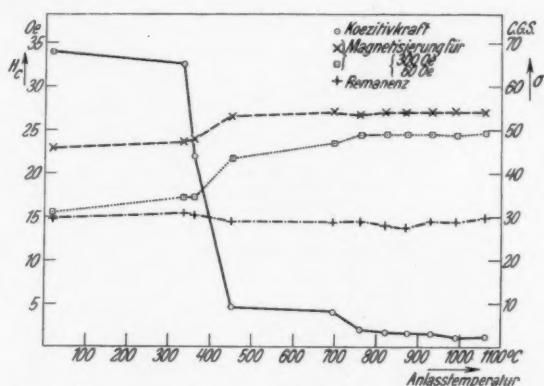


Abb. 13. Änderung der magnetischen Eigenschaften durch die Wärmebehandlung

§ 9. Durch die Wärmebehandlung bis 334° ändern sich die magnetischen Eigenschaften nicht wesentlich (Abb. 13). Auch bei dieser Anlaßtemperatur sind die beiden Sprungstellen in der Hysteresekurve noch vorhanden. Bei höheren Anlaßtemperaturen tritt eine starke Erholung ein, die bei 450° beendet ist. Nach der Wärmebehandlung bei 695° erhält man eine Magnetisierungskurve (Abb. 12), die mit der Kurve für 450° übereinstimmt.

Die Koerzitivkraft von 34 Oe erniedrigt sich nach dem Anlassen bei 450 und 695° auf 4 Oe. Die Magnetisierungskurve des weichen reinen Nickels mit 1–2 Oe Koerzitivkraft erhält man erst durch Glühen bei einer Temperatur von mindestens 760° . Die Probe wird

dann magnetisch so weich, daß bei Messungen in kleinen Feldern die Erschütterung durch das Verschieben der Probe genügt, um eine Magnetisierungsänderung herbeizuführen¹⁸⁾.

Für die Koerzitivkraft und die Magnetisierung bei 60 Oe läßt Abb. 13 zwei Erholungsbereiche erkennen (350—450 und 700—760°). Die zweite Erholungstemperatur fällt mit dem Gebiet der Widerstandszunahme (Abb. 3) und der beginnenden Rekristallisation zusammen*).

Für die Remanenz gilt: $\sigma_r = \sigma_\infty |\cos \varepsilon|$, wo $|\cos \varepsilon|$ die Winkelverteilung der entmagnetisierten Probe ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß bei Änderung der Feldstärke von der Sättigung bis zum Feld Null alle Drehprozesse reversibel zurückgehen, und noch keine Klappprozesse auftreten. (Daß diese Bedingung nicht vollständig erfüllt ist, beweist das Auftreten einer remanenten Widerstandsänderung; § 4).

Da σ_∞ und nach Abb. 13 die Remanenz σ_r unabhängig von der Kaltbearbeitung und Erholung ist, bleibt also $|\cos \varepsilon|$ konstant, während sich $\overline{\cos^2 \varepsilon}$ ändert (Abb. 11). Mit $\sigma_r = 29$ und $\sigma_r = 54$ CGS. wird $|\cos \varepsilon| = 0,54$ für den kaltbearbeiteten und getemperten Draht.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit anderen Beobachtern ist schwer möglich, da die Erholungstemperatur der magnetischen Eigenschaften von der Art der Kaltbearbeitung abhängt. So findet Tammann¹⁾ bei 600° eine Zunahme der bei 7, 14 und 21 Oe gemessenen magnetischen Induktion. Nach Maurer²⁴⁾ nimmt für geschmiedetes Nickel die Koerzitivkraft zwischen 500 und 600° Anlaßtemperatur stark ab. Ebenso zeigen die von Dahl und Pfaffenberger⁴⁾ untersuchten Walzbleche erst in diesem Temperaturgebiet Erholung der magnetischen Eigenschaften, insbesondere auch der magnetischen Anisotropie. Wie im folgenden gezeigt wird, handelt es sich dabei im Gegensatz zum gezogenen Nickeldraht um eine andere Art der Anisotropie.

VII. Deutung

In vielkristallinem Nickel können infolge einer Kaltbearbeitung Vorzugsrichtungen für den Magnetisierungsvektor aus zweierlei Gründen vorhanden sein: 1. durch eine Gleichrichtung der Achsen aller Kristallite (Textur) oder 2. durch gleichgerichtete innere Spannungen in den Kristalliten.

Im folgenden sollen entsprechend diesen beiden Erklärungsmöglichkeiten der Anisotropie zwei einfache Modelle betrachtet und

*) Die zweite Abnahme der Koerzitivkraft ist vielleicht auf eine Abnahme derselben mit zunehmender Größe der Kristallite zurückzuführen¹⁹⁾.

mit den Beobachtungen am gezogenen Nickeldraht verglichen werden. Das „Texturmodell“ besteht aus einem vielkristallinen Nickeldraht, in dem alle Kristallite so liegen, daß entsprechende Kristallrichtungen parallel sind. Dabei sollen keine inneren Spannungen vorhanden sein, so daß die Lage der Magnetisierungsvektoren allein durch die natürliche Vorzugsrichtung gegeben ist. Im Gegensatz dazu soll beim „Spannungsmodell“ durch große innere Spannungen die Lage der Magnetisierungsvektoren unabhängig von der Kristallrichtung bestimmt sein.

§ 10. „Texturmodell“: Der kubisch flächenzentrierte Nickelkristall zeigt in Richtung der Raumdiagonale [111] leichteste Magnetisierbarkeit. Im Fall vollkommener Gleichrichtung vieler kubischer Kristalle werden sich im entmagnetisierten Zustand die Magnetisierungsvektoren gleichmäßig auf die acht möglichen [111]-Richtungen verteilen. Wenn man weiß, welche Kristallrichtung parallel zur Drahtachse liegt, kann man aus den Winkeln zwischen den acht [111]-Richtungen und der Drahtachse die für Remanenz und Widerstandsänderung maßgebenden Größen $|\cos \varepsilon|$ und $\overline{\cos^2 \varepsilon}$ berechnen.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem, dessen Achsen die Kanten des kubischen Kristalls sind, seien die Richtungen von Drahtachse und Raumdiagonale durch die Richtungskosinusse α_1 ; β_1 ; γ_1 bzw. α_2 ; β_2 ; γ_2 gegeben. Für den Winkel ε zwischen [111]-Richtung und Drahtachse gilt dann:

$$\begin{aligned}\cos \varepsilon &= \alpha_1 \cdot \alpha_2 + \beta_1 \cdot \beta_2 + \gamma_1 \cdot \gamma_2, \\ \cos^2 \varepsilon &= \alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \beta_1^2 \cdot \beta_2^2 + \gamma_1^2 \cdot \gamma_2^2 \\ &\quad + 2\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2 + 2\beta_1\gamma_1\beta_2\gamma_2 + 2\gamma_1\alpha_1\gamma_2\alpha_2.\end{aligned}$$

Dabei ist

$$|\alpha_2| = |\beta_2| = |\gamma_2| = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Die Mittelwerte $|\cos \varepsilon|$ und $\overline{\cos^2 \varepsilon}$ erhält man durch Summation über die acht möglichen Vorzeichenkombinationen der Größen α_2 ; β_2 und γ_2 :

$$\begin{aligned}\overline{\cos^2 \varepsilon} &= \frac{1}{8} \sum (\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2) \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{4} \alpha_1 \beta_1 \sum \alpha_2 \beta_2 \\ &\quad + \frac{1}{4} \beta_1 \gamma_1 \sum \beta_2 \gamma_2 + \frac{1}{4} \gamma_1 \alpha_1 \sum \gamma_2 \alpha_2.\end{aligned}$$

Dabei wird

$$\sum \alpha_2 \gamma_2 = \sum \beta_2 \gamma_2 + \sum \gamma_2 \alpha_2 = 0$$

und wegen

$$\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 = 1,$$

$$\overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{3}^*).$$

Man erhält also unabhängig von der jeweiligen Lage der Kristallachsen zur Drahrichtung den auch für die isotrope Verteilung geltenden Wert $\frac{1}{3}$. Dagegen ist die Größe $|\overline{\cos \varepsilon}|$ von der Lage der Kristallite abhängig. Für den Fall, daß eine der drei ausgezeichneten Richtungen [111], [100] und [110] mit der Drahtachse zusammenfällt, findet man die in Tab. 3 zusammengestellten Werte.

Tabelle 3

Kristallrichtung parallel Drahtachse	α_1	β_1	γ_1	$ \overline{\cos \varepsilon} $	$\overline{\cos^2 \varepsilon}$
[111]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2} = 0,50$	$\frac{1}{3}$
[100]	1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} = 0,58$	$\frac{1}{3}$
[110]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}} = 0,41$	$\frac{1}{3}$
Isotrope Verteilung				$\frac{1}{2} = 0,50$	$\frac{1}{3}$

Wollte man die bei Kaltbearbeitung und Erholung beobachteten Änderungen durch Textur allein erklären, so müßte sich die aus der Widerstandsänderung zu berechnende Größe $\overline{\cos^2 \varepsilon}$ nicht ändern, die die Remanenz bestimmende Größe $|\overline{\cos \varepsilon}|$ aber von der Textur abhängen. (Nur im Fall der [111]-Richtung parallel zur Drahtachse erhielte man die Remanenz des isotropen Nickels.) Die Beobachtung zeigt das Gegenteil: $\overline{\cos^2 \varepsilon}$ ändert sich (Abb. 11), während $|\overline{\cos \varepsilon}|$ konstant bleibt (Abb. 13). Außerdem läßt sich die große Koerzitivkraft des gezogenen Drahtes nicht durch Textur erklären.

^{*}) Dieses Ergebnis weist gleichzeitig auf die Beschränkung in der Anwendungsmöglichkeit der einfachen quadratischen Beziehung für die Widerstandsänderung (Gl. (1) in § 3) hin. Da unabhängig von der Kristallorientierung $\overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{3}$ ist, dürfte der Sättigungswert der Widerstandsänderung beim Nickel-Einkristall nicht von der Stromrichtung abhängen. Man beobachtet jedoch eine richtungsabhängige Widerstandsänderung, die sich mit der Anisotropiebeziehung von Akulov berechnen läßt²⁵⁾. Berechnet man das Texturmodell mit dieser Beziehung, so ergibt sich keine Übereinstimmung mit der Erfahrung am gezogenen Nickeldraht.

Daß der Draht durch Anlassen auf 450° bereits wieder isotrop wird, ist ebenfalls auf Grund der Textur nicht zu erwarten. Die Textur bleibt bis zu viel höheren Temperaturen erhalten. Die an Blechen beobachtete magnetische Anisotropie kann durch Walztextur erklärt werden^{*)}, wodurch auch die dort beobachtete hohe Erholungstemperatur verständlich wird.

§ 11. „Spannungsmodell“: Die Form der Hysteresekurve des gezogenen Drahtes (Abb. 12) deutet auf das Vorhandensein starker innerer Spannungen hin. Es zeigt sich, daß diese so groß sind, daß sie unabhängig von einer gleichzeitig auftretenden Textur die Vorzugs-lage für die Magnetisierungsvektoren bestimmen.

Außer den von Kristallit zu Kristallit der Richtung und Größe nach wechselnden inneren Spannungen (sogenannte Spannungen 2. Art) zeigen kaltbearbeitete Metalle über makroskopische Gebiete ausgedehnte konstante Spannungen (Spannungen 1. Art). In düsengezogenem Draht findet man im Innern Druckspannungen in Achsrichtung. Diese Druckzone ist von einem unter Zugspannung stehenden Mantel umgeben^{*)}. Solange keine äußeren Kräfte wirksam sind, halten sich die inneren Spannungen das Gleichgewicht.

Als „Spannungsmodell“ nehmen wir einen Nickeldraht mit der in Abb. 14 angegebenen Kräfteverteilung. In der Innenzone des Drahtes stellen sich die Magnetisierungsvektoren unter Einwirkung des Längsdruckes P in der Richtung der Drahtachse ein. Die Magnetisierungskurve ist für diese Zone eine Rechteckschleife, bei der die Remanenz gleich der Sättigung ist ($|\cos \epsilon_1| = 1$); die Magnetisierungsänderung erfolgt durch einen unstetigen Übergang von positiver zu negativer Sättigung.

Wenn wir den Magnetisierungssprung in Abb. 12 dem Druckgebiet zuordnen, so hat dieses (vgl. § 8) den Querschnitt $n_1 = 0,17$, die Zugzone den Querschnitt $n_2 = 0,83$ bezogen auf den Gesamtquerschnitt des Drahtes. Aus dem Kräftegleichgewicht

$$P \cdot n_1 = Z \cdot n_2 \quad *)$$

*) Die für die Gültigkeit dieser Beziehung gemachte Voraussetzung, daß keine äußeren Kräfte wirksam sind, ist bei dem untersuchten Nickeldraht nicht vollkommen erfüllt. Die durch Düsenziehen gewonnenen Drähte zeigen stets eine schwache Krümmung, so daß nach dem Einbringen in die Apparatur elastische Biegespannungen nicht ganz zu vermeiden sind. Die Form der

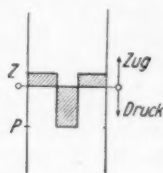


Abb. 14. Spannungsverteilung im Draht

ergibt sich ein viel kleinerer Wert für den Zug Z als für den Druck P .

Die Magnetisierung des Drahtes ergibt sich als Summe aus den beiden Zonen. Insbesondere gilt für die Remanenz:

$$\sigma_r = n_1 \cdot \sigma_{r_1} + n_2 \cdot \sigma_{r_2} \text{ und wegen } \sigma_r = \sigma_\infty \cdot |\cos \varepsilon|;$$

$$|\cos \varepsilon| = n_1 |\cos \varepsilon|_1 + n_2 |\cos \varepsilon|_2.$$

Die beobachtete Remanenz ergab (§ 9) $|\cos \varepsilon| = 0,54$. Die Winkelverteilung der Druckzone ist $|\cos \varepsilon|_1 = 1$. Mit $n_1 = 0,17$ und $n_2 = 0,83$ erhält man für die Winkelverteilung des Zuggebiets $|\cos \varepsilon|_2 = 0,45$ und daraus die Remanenz $\sigma_r = 24$ CGS.

Aus diesem Wert für die Remanenz kann man den Längszug Z näherungsweise abschätzen. σ_r ist kleiner als die Remanenz des geglühten homogenen Drahtes ($\sigma_r = 29$ CGS.), da in der Zugzone eine gewisse Anhäufung der Magnetisierungsvektoren in Richtung senkrecht zur Drahtachse auftritt. Daß unter Wirkung der Zugkraft Z nicht alle Vektoren senkrecht gestellt sind ($\sigma_r \rightarrow 0$), ist auf die im Verhältnis zu Z großen Spannungen 2. Art zurückzuführen. Für diese soll ein Mittelwert S_i angenommen werden, der sich nach Kersten¹⁹⁾ berechnen läßt:

$$S_i \approx \frac{16}{\alpha_r} \text{ kg/mm}^2 *);$$

$\alpha_r = \rho \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{\sigma = \sigma_r}$ ist die differentielle Suszeptibilität im Remanenzpunkt; $\rho = 8,8$ die Dichte von Nickel. Für den bei verschiedenen Temperaturen geglühten Draht erhält man:

Magnetisierungskurve nach der Wärmebehandlung bei 695° deutet auf das Vorhandensein derartiger Spannungen hin, die dann durch das Anlassen auf 760° verschwinden. Es ist möglich, daß die Abnahme der Koerzitivkraft durch die Wärmebehandlung bei 760° auf das Verschwinden der elastischen Biegespannungen zurückzuführen ist. Bei Untersuchung des kaltbearbeiteten Drahtes sind diese Spannungen dann ebenfalls vorhanden. Sie sind jedoch hier nicht größer als bei der bei 695° getemperten Probe, da die Steifigkeit des Drahtes sich bis zu dieser Anlaßtemperatur nicht ändert, und spielen gegenüber den starken inneren Spannungen des kaltbearbeiteten Drahtes keine Rolle. Dies beweist auch die Übereinstimmung der Ergebnisse der in verschiedenen Anordnungen, also sicher nicht unter gleichen elastischen Spannungen ausgeführten magnetischen und elektrischen Messungen.

*) Für den gezogenen Draht müßte man die Anisotropie durch einen Faktor in der Formel berücksichtigen. Bei der hier durchgeführten Abschätzung der Spannungen spielt dieser kleine Einfluß keine Rolle.

Tabelle 4

Anlaß- Temperatur	Gezogener Draht	334°	360°	450°	695°	760°	820°	870°
κ_r	1,15	1,76	2,2	7,0	9,2	26,4	30,2	35,2
S_i kg/mm ²	13,9	9,1	7,3	2,3	1,7	0,6	0,5	0,5

Die inneren Spannungen lassen ebenfalls die beiden Erholungsgebiete (350—450 und 700—760°) erkennen.

Die Abnahme der Remanenz $\Delta\sigma_r$ durch den Längszug Z ist nach Kersten¹⁹⁾:

$$\Delta\sigma_r \approx \frac{\sigma_\infty}{4 \cdot S_i} \cdot Z.$$

Mit $\sigma_\infty = 54$ CGS.; $\Delta\sigma_r = 29 - 24 = 5$ CGS. und $S_i = 13,9$ kg/mm² erhält man für den Längszug $Z \approx 5$ kg/mm². Aus dem Spannungsgleichgewicht folgt für den Druck $P = 24$ kg/mm². Dieser Druck ist ausreichend, um die vorausgesetzte vollständige Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren in der Druckzone herbeizuführen.

§ 12. Das Spannungsmodell ist unter Verwendung der bei der Magnetisierungsmessung erhaltenen Ergebnisse zahlenmäßig so weit bestimmt, daß man $\overline{\cos^2 \varepsilon}$ berechnen kann. Die Größen $|\cos \varepsilon|$ und $\overline{\cos^2 \varepsilon}$ sind durch die Verteilungsfunktion $f(\varepsilon)$ der Magnetisierungsvektoren bestimmt:

$$|\cos \varepsilon| = \frac{\int_0^{\pi/2} f(\varepsilon) \cdot \cos \varepsilon \cdot \sin \varepsilon \cdot d\varepsilon}{\int_0^{\pi/2} f(\varepsilon) \cdot \sin \varepsilon \cdot d\varepsilon} \quad \overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{\int_0^{\pi/2} f(\varepsilon) \cdot \cos^2 \varepsilon \cdot \sin \varepsilon \cdot d\varepsilon}{\int_0^{\pi/2} f(\varepsilon) \cdot \sin \varepsilon \cdot d\varepsilon}.$$

Das isotrope Nickel zeigt Kugelsymmetrie, $f(\varepsilon)$ stellt sich hier als Kreis dar. Die Verteilung der Magnetisierungsvektoren im anisotropen Draht kann durch ein Rotationsellipsoid dargestellt werden²⁷⁾. Die Verteilungsfunktion ist dann (Rotationsachse $2a$, Durchmesser $2b$):

$$f(\varepsilon) = \frac{b}{\sqrt{1 - \xi^2 \cdot \cos^2 \varepsilon}} \quad \text{mit} \quad \xi^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}.$$

Für das gestreckte Ellipsoid ($a > b$; Nickel unter Druck) ist:

$$|\cos \varepsilon| = \frac{1 - \sqrt{1 - \xi^2}}{\xi \cdot \arcsin \xi} \quad \overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{2\xi^2} - \frac{\sqrt{1 - \xi^2}}{2 \cdot \xi \cdot \arcsin \xi}.$$

Für das abgeplattete Ellipsoid ($a < b$; Nickel unter Zug):

$$|\cos \varepsilon| = \frac{\sqrt{1 - \xi^2} - 1}{\sqrt{-\xi^2} \cdot \log [\sqrt{-\xi^2} + \sqrt{1 - \xi^2}]}$$

$$\overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{2\xi^2} + \frac{\sqrt{1 - \xi^2}}{2 \cdot \sqrt{-\xi^2} \cdot \log [\sqrt{-\xi^2} + \sqrt{1 - \xi^2}]}.$$

Diese Funktionen sind in Abb. 15 in Abhängigkeit vom Achsverhältnis $\frac{b}{a} = \sqrt{1 - \xi^2}$ dargestellt. Für die isotrope Verteilung

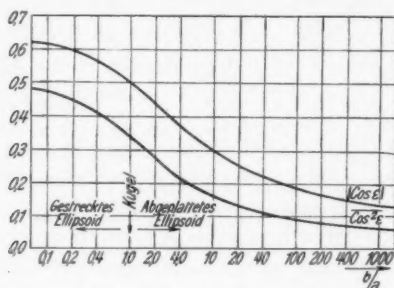


Abb. 15. Mittlere Winkelverteilung für das Ellipsoid in Abhängigkeit vom Achsverhältnis b/a (in logarithmischem Maßstab)

($\frac{b}{a} = 1$; d. h. Kugel) ist $|\cos \varepsilon| = \frac{1}{2}$ und $\overline{\cos^2 \varepsilon} = \frac{1}{3}$. Für das abgeplattete Ellipsoid sind beide Funktionen kleiner, für das gestreckte Ellipsoid größer. Im Fall sehr starker Bevorzugung der Draht-richtung ($b \ll a$) wird die elliptische Verteilung unbrauchbar.

In der Zugzone des Nickeldrahts ist die Verteilung durch ein abgeplattetes Ellipsoid gegeben, dessen Achsverhältnis $\frac{b}{a} = 1,7$ sich nach Abb. 15 aus der Größe $|\cos \varepsilon|_2 = 0,45$ (vgl. § 11) ergibt. Für dieses Ellipsoid ist $\overline{\cos^2 \varepsilon}_2 = 0,29$ (nach Abb. 15). Dies ist die Winkelverteilung für die Zugzone, während in der Druckzone alle Vektoren in Richtung der Drahtachse liegen d. h. $\overline{\cos^2 \varepsilon}_1 = 1$ ist. Als Mittelwert für den ganzen Draht ergibt sich mit $n_1 = 0,17$ und $n_2 = 0,83$:

$$\overline{\cos^2 \varepsilon} = n_1 \cdot \overline{\cos^2 \varepsilon}_1 + n_2 \overline{\cos^2 \varepsilon}_2 = 0,41.$$

Dieser Wert stimmt mit dem in § 6 aus der Widerstandsmessung gefundenen Wert 0,43 befriedigend überein.

§ 13. Die beobachteten Eigenschaften lassen sich demnach erklären, wenn man annimmt, daß innere Spannungen das Kristallgitter verzerren und dadurch die Isotropie des Idealkristalls aufheben.

Die beobachtete Anisotropie zeigt, daß außer den beliebig verteilten inneren Spannungen (Spannungen 2. Art) auch gerichtete Spannungen (Spannungen 1. Art) vorhanden sein müssen.

Die Annahme von Spannungen im Metall erklärt auch die Erholungserscheinungen. Im Gegensatz zur Textur erholen sich die inneren Spannungen ganz unabhängig von dem Vorgang der Rekristallisation und der mechanischen Härte bei einer tiefer liegenden Anlaßtemperatur^{28, 29}). Die Erholungstemperatur der inneren Spannungen kann demnach im Gebiet der Erholung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften angenommen werden. Nach Tab. 4 nehmen durch Anlassen in dem Temperaturgebiet 350—450° die magnetisch bestimmten Spannungen S_i stark ab. In demselben Temperaturgebiet verschwinden die gerichteten Spannungen Z und P , wodurch der Draht isotrop wird (Abb. 11).

Die Erhöhung des elektrischen Widerstands durch Kaltbearbeitung ist ebenfalls auf innere Spannungen zurückzuführen; beide Größen erholen sich bei derselben Anlaßtemperatur. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen an Wolfram. Dort zeigt der elektrische Widerstand dieselbe Erholungstemperatur¹⁴) wie die röntgengraphisch gemessenen inneren Spannungen²⁸). Allerdings ist es nicht möglich, mit dem aus elastischen Versuchen an Nickel bekannten Zusammenhang zwischen Spannung und Widerstand die beobachtete Widerstandsänderung aus den Größen Z , P und S_i zu berechnen.

Die Änderung des elektrischen Widerstands erfolgt vor allem durch die großen Spannungen 2. Art. Diese sind nicht auf bestimmte Zonen des Drahtes beschränkt, so daß man im Gegensatz zu den Spannungen 1. Art durch Abätzen des Drahtes keine nennenswerte Änderung des spezifischen Widerstands erwarten kann¹⁴). Durch Zug wird der Widerstand erhöht, durch Druck erniedrigt. Da sich die Zug- und Druckkräfte das Gleichgewicht halten, kann eine Widerstandsänderung nur auftreten, wenn die Gitterkräfte anharmonisch sind. Dadurch läßt sich auch die mit der Kaltbearbeitung verbundene Dichteabnahme des Nickels erklären.

Die Abnahme der inneren Spannungen und damit die Erholung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Nickels steht nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Verschwinden des Ferromagnetismus bei ungefähr 350°. Die Erholung erstreckt sich weit ins paramagnetische Gebiet hinein und zeigt damit, daß der Curiepunkt kein metallographisch ausgezeichneter Punkt ist. Mittelbar wird das Nachlassen der inneren Spannungen am Curiepunkt ausgelöst durch die anomal große thermische Ausdehnung

und die beschleunigte Abnahme der Elastizitätsgrenze in diesem Gebiet.

Für die beobachtete Widerstandsänderung bei hohen Anlaßtemperaturen (Abb. 3) ist bis jetzt keine widerspruchsfreie Deutung möglich. Der von Tammann³⁰⁾ vertretenen Anschauung, daß die Widerstandszunahme durch die bei der Rekristallisation auftretende Lückenbildung zwischen den Kristalliten verursacht wird, steht die Gültigkeit der Matthiessenschen Regel (Abb. 3 und 4) entgegen. Nach Meissner¹⁰⁾ soll durch das Gegeneinanderwachsen der Kristalle in diesen Spannungen entstehen, die den Widerstand erhöhen. Diese müßten sich jedoch in den auf Spannungen sehr empfindlichen magnetischen Eigenschaften bemerkbar machen. Hiervon ist experimentell nichts zu merken.

Zusammenfassung

Ein Draht aus reinem Nickel wurde durch Düsenziehen um 90% kaltgeformt und danach bei verschiedenen Temperaturen getempert. Nach jeder Wärmebehandlung wurde der elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient, die Widerstandsänderung in Magnetfeldern parallel und senkrecht zur Stromrichtung sowie die Magnetisierung gemessen. Die dabei beobachteten Erholungserscheinungen zeigten:

1. Der durch die Kaltbearbeitung erhöhte elektrische Widerstand erholt sich durch Tempern im Temperaturgebiet 349—450°. Durch Glühen bei Temperaturen über 600° tritt eine starke Widerstandszunahme, über 800° C eine erneute Abnahme auf.

2. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands wird durch Kaltbearbeitung verkleinert. Seine prozentuale Zunahme bei der Erholung ist gleich der des elektrischen Widerstands. Für alle durch Tempern hervorgerufene Widerstandsänderungen gilt demnach die Matthiessensche Regel.

3. Die Widerstandsänderung des kaltbearbeiteten Drahtes im Magnetfeld unterscheidet sich von der des getemperten Drahtes. Der Unterschied läßt sich nur zum Teil durch die verschiedene magnetische Härte erklären. Die Unterschiede der Sättigungswerte werden durch eine magnetische Anisotropie verursacht.

4. Aus der Widerstandsmessung bei magnetischer Sättigung im Längs- und Querschnitt kann die mittlere Winkelverteilung $\cos^2 \varepsilon$ der Magnetisierungsvektoren berechnet werden. Der kaltbearbeitete Draht zeigt magnetische Anisotropie ($\overline{\cos^2 \varepsilon} = 0,43$). Durch Tempern nimmt im Temperaturgebiet 360—450° die Winkelverteilung auf den Wert $\overline{\cos^2 \varepsilon} = 0,33$, der der isotropen Verteilung entspricht, ab.

5. Im Unterschied zur Wärmebehandlung im Ofen führt das Glühen durch Hindurchleiten von Strom durch den Draht zu stark anisotropen Winkelverteilungen.

6. Die Koerzitivkraft des kaltbearbeiteten Drahtes beträgt 34 Oe und nimmt beim Tempern zwischen 350 und 450° auf etwa 4 Oe ab. Eine zweite Abnahme auf 1—2 Oe findet bei 700° statt. Es zeigen sich ebenso wie für die Magnetisierung in kleinen Feldern zwei Erholungsgebiete: 400 und 700°.

7. Die Remanenz wird durch die Kaltbearbeitung und Wärmebehandlung nicht geändert.

8. Es ist bei kaltbearbeitetem Nickel nicht möglich, durch Wärmebehandlung einen Zustand herbeizuführen, der Bestwerte für den elektrischen Widerstand — d. h. maximalen Temperaturkoeffizienten — und zugleich für die magnetischen Eigenschaften — d. h. minimale Koerzitivkraft — aufweist. Der maximale Temperaturkoeffizient des Widerstands wird durch Tempern bei 500° C, die kleinste Koerzitivkraft durch Tempern bei 750° erreicht.

9. Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften des gezogenen Drahtes und die Erholungserscheinungen lassen sich durch Annahme starker innerer Spannungen als Folge der Kaltbearbeitung erklären. Die Größe und Verteilung dieser Spannungen kann aus den Magnetisierungsmessungen ermittelt werden.

10. Die aus den inneren Spannungen berechnete Anisotropie ist in Übereinstimmung mit der bei der Widerstandsänderung im Magnetfeld beobachteten Größe.

11. Die Widerstandszunahme bei hohen Anlaßtemperaturen kann nicht gedeutet werden. Die bisherigen Erklärungsversuche dieser Erscheinung stehen im Widerspruch mit den vorliegenden Beobachtungen.

Schrifttum

- 1) G. Tammann, Ann. d. Phys. [5] **16**. S. 120, 667, 861. 1933.
- 2) G. Tammann, Ztschr. f. Metallkde **26**. S. 97. 1934; **28**. S. 6. 1936.
- 3) W. Gerlach, H. Bittel u. S. Velayos, Münchener Ber. 1936, S. 81.
- 4) O. Dahl u. J. Pfaffenberger, Ztschr. f. Phys. **71**. S. 93. 1931.
- 5) M. Kersten, Ztschr. f. techn. Phys. **15**. S. 249. 1934.
- 6) J. L. Snoek, Physica **2**. S. 403. 1935.
- 7) E. Gumlich u. W. Rogowski, Ann. d. Phys. **34**. S. 235. 1911.
- 8) F. Credner, Ztschr. f. phys. Chem. **82**. S. 457. 1913.
- 9) K. Takahasi, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. **19**. S. 265. 1930.
- 10) W. Meissner, Ann. d. Phys. [5] **29**. S. 264. 1937.
- 11) H. Schottky u. H. Jungbluth, Kruppsche Monatshefte **4**. S. 197. 1923.

- 12) C. E. Ramsley u. C. I. Smithells, Journ. Inst. Met. London Proc. **49**. S. 287. 1932.
13) G. J. Sizoo, Ztschr. f. Phys. **53**. S. 449. 1929.
14) W. Geiss u. J. A. M. v. Liempt, Ztschr. f. Phys. **41**. S. 867. 1927; Ztschr. f. anorg. Chem. **133**. S. 107. 1924.
15) W. Gerlach, Ann. d. Phys. [5] **6**. S. 772. 1930; **8**. S. 649. 1931; **12**. S. 849. 1932.
16) K. Schneiderhan, Ann. d. Phys. [5] **11**. S. 385. 1931.
17) E. Englert, Ann. d. Phys. [5] **14**. S. 589. 1932; Ztschr. f. Phys. **74**. S. 748. 1932.
18) N. Embirikos u. H. Bittel, Phys. Ztschr. **37**. S. 901. 1936.
19) M. Kersten, Ztschr. f. Phys. **71**. S. 553. 1931; **72**. S. 500. 1931; **82**. S. 723. 1933.
20) Ph. Harrison, Phil. Mag. **3**. S. 177. 1902.
21) P. Weiß u. G. Foex, „Le Magnetisme“. Paris 1926. S. 77.
22) A. Schulze, Phys. Ztschr. **37**. S. 41. 1936.
23) P. Weiss, Journ. d. Phys. **6**. S. 661. 1907; Phys. Ztschr. **9**. S. 358. 1908.
24) E. Maurer, Kruppsche Monatshefte **4**. S. 165. 1923.
25) R. Gans u. J. v. Harlem, Ann. d. Phys. [5] **15**. S. 516. 1932.
26) W. Fahrenhorst u. G. Sachs, Metallwirtschaft **10**. S. 783, 880. 1931.
27) H. Weber, Ztschr. f. Phys. **98**. S. 155. 1935; **105**. S. 676. 1937.
28) K. Becker, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 226. 1927.
29) G. Sachs, Metallwirtschaft **8**. S. 343. 1929.
30) G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde, Leipzig 1932. S. 174.

München, Physikal. Institut der Universität, September 1937.

(Eingegangen 14. September 1937)

Struktur und Optik aufgedampfter Metallschichten

Von Georg Haß

(Mit 17 Abbildungen)

I. Einführung

Die meisten Metalle überziehen sich an Luft mit einer äußerst dünnen Deckschicht, die zwar das Metall gegen chemische und mechanische Angriffe schützt, bei der Bestimmung der optischen Konstanten hingegen eine große unübersichtliche Fehlerquelle bildet. Um die wahren Werte des Metalls zu erhalten, erscheint es deswegen zweckmäßig, die Beobachtungen direkt an im Vakuum aufgedampften Spiegeln anzustellen, ohne daß diese vorher mit Luft in Berührung kommen, da meist schon ein einmaliger kurzer Lufteinlaß genügt, um erhebliche Veränderungen der Beobachtungsgrößen hervorzurufen. Mit dem Vorhandensein von Deckschichten lassen sich jedoch die großen Abweichungen der in der Literatur zu findenden Werte für die optischen Konstanten nicht vollständig erklären; vielmehr liegt neben dem allerdings nur für massive Metalle in Frage kommenden Einfluß unvollkommener Politur eine große Schwierigkeit in der Struktur der reflektierenden Schicht (1). Durch geeignete Wahl und vor allem durch verschiedene Temperatur der Unterlage lassen sich Korngröße und Orientierung aufgedampfter Metalle in weiten Grenzen ändern. Macht man sich deshalb zunächst mittels Elektroneninterferenzen ein genaues Bild von den Änderungen der Kristallgröße und der Orientierung verschiedener aufgedampfter Metalle mit der Temperatur der Unterlage und vergleicht dies mit optischen Beobachtungen an solchen auf verschieden temperierte Unterlage aufgedampften Spiegeln, so ist man in der Lage den bei den einzelnen Metallen sicher stark verschiedenen Einfluß der Struktur auf die optischen Konstanten ohne störende Oberflächenschichten zu studieren. Führt man dann weitere Messungen bei einmaligem und längerem Lufteinlaß durch, so lassen sich aus den dadurch bewirkten Änderungen der Beobachtungsgrößen Schlüsse auf Wachstumsgeschwindigkeit und Dicke der an Luft sich bildenden Deckschichten ziehen. Die optischen Konstanten sollen mit der sehr empfindlichen Drudeschen Polarisationsmethode bestimmt werden, die sich ebenfalls sehr gut zum Nachweis kleinster Deckschichten auf einem Metalle eignet.

II. Elektronenbeugungsversuche bei tiefen Temperaturen

a) Experimentelles

Besonders schwierig scheint die Frage nach der Struktur der bei tiefen Temperaturen kondensierten Metalle, die in bezug auf elektrische Leitfähigkeit und optisches Reflexionsvermögen ein ganz anomales Verhalten zeigen⁽²⁾. Sie sollen deshalb mit Hilfe von Elektroneninterferenzen besonders eingehend studiert und mit den bei normaler und bei höherer Temperatur hergestellten Spiegeln verglichen werden. Für die Strukturuntersuchungen diente ein Elektroneninterferenzrohr mit geeignetem Einbau für die Herstellung und Beobachtung der Metallschichten bei tiefen Temperaturen. Untersucht wurde im durchgehenden Elektronenstrahl, da nach Kirchner⁽³⁾ nur diese Methode Aussagen über die Kristallgröße aus der Interferenzringbreite erlaubt. Als Unterlage für die Schichten dienten dünne Kollodiumhäutchen, die auf ein sehr feinmaschiges Silbernetz aufgebracht waren. Die ersten Versuche scheiterten daran, daß die gekühlten Metallschichten nicht genügend geschützt waren gegen sich kondensierende Verunreinigungen, so daß eine vollkommene Verschleierung der Interferenzerscheinung auftrat. Es wurde deshalb eine besondere Kondensationsschutzvorrichtung gebaut, die aus einem bis auf drei Blenden allseitig geschlossenen Kupfergehäuse bestand¹⁾. Dieses war direkt auf einen hohlen Kupferblock aufgelötet, der von außen mit flüssiger Luft oder Flüssigkeiten von bestimmter Temperatur beschickt werden konnte. Das Gehäuse übertrug über eine leitende Verbindung die Temperatur auf das Silbernetz. So wurde erreicht, daß das Schutzgehäuse sich stets zuerst abkühlte und auch etwas kälter blieb als die zu untersuchende Schicht. Zwei Thermoelemente, von denen eins direkt am Silbernetz, das andere außen am Schutzgehäuse befestigt war, zeigten die jeweils innen und außen herrschende Temperatur an.

In Abb. 1 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Das Aufdampfen der Schichten geschah meist sehr langsam, um der entstehenden Folie nicht schon durch den Aufdampfprozeß Energie zuzuführen, die lokal zu höheren Temperaturen führen könnte. Wichtig ist, daß sowohl während des Aufdampfens wie bei längerer Elektronendurchstrahlung das direkt am Silbernetz befestigte Thermoelement keine Temperaturerhöhung anzeigte.

Um zunächst ein Maß für die Dicke der bei tiefen Temperaturen sich kondensierenden Fremdschichten zu geben, zeigen die Abb. 2, 3 und 4 ein und dieselbe Silberschicht einmal mit und einmal ohne

1) Die Anregung dazu verdanke ich Herrn Prof. Dr. Kossel.

Kondensationsschutz kürzere und längere Zeit auf -180°C abgekühlt. Während bei geschützter Folie beim Abkühlen keinerlei Änderungen der Interferenzerscheinung beobachtet werden können,

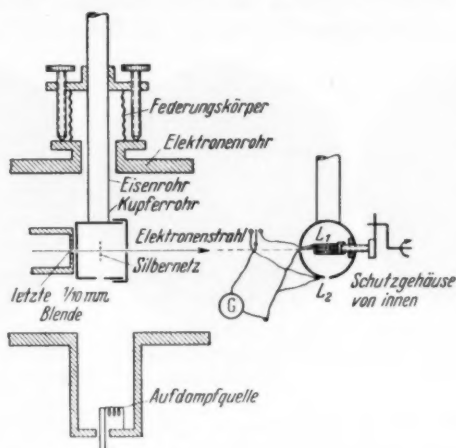


Abb. 1

tritt ohne Kondensationsschutz bei tiefen Temperaturen mit der Zeit eine vollkommene Verschleierung des Bildes auf, wozu eine Deckschicht von über 1000 \AA Dicke nötig ist.



Abb. 2. Silberschicht
mit Schutzgehäuse
10 Min. auf -180°C

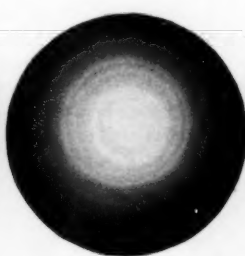


Abb. 3. Dieselbe Schicht
ohne Schutzgehäuse
1 Min. auf -180°C

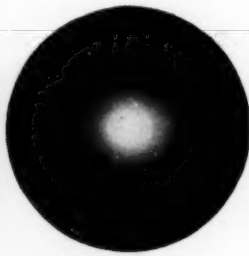


Abb. 4. Dieselbe Schicht
ohne Schutzgehäuse
10 Min. auf -180°C

b) Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse an Silber und Antimon, von denen viele Schichten in verschiedener Dicke untersucht wurden, sind folgende:

Silber

Bei tiefen Temperaturen treten hier bereits gut ausgeprägte, allerdings stark verbreiterte Interferenzringe auf, die mit steigender Temperatur schärfer werden, was ein Anwachsen der Kristallgröße mit der Temperatur bedeutet (Abb. 5 und 6).

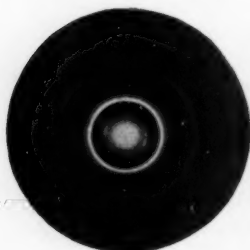


Abb. 5. Silberschicht
($\sim 500 \text{ \AA}$ dick) bei -175°C
aufgedampft

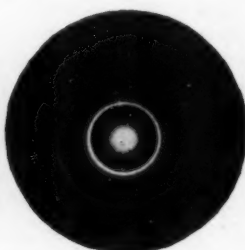


Abb. 6. Dieselbe Schicht
erwärmt auf Zimmer-
temperatur



Abb. 7. Silberschicht
($\sim 500 \text{ \AA}$ dick) bei 150°C
aufgedampft

Bei sehr dünnen Schichten ($\sim 100 \text{ \AA}$) ist die Umkristallisation mit der Temperaturerhöhung erheblich stärker¹⁾. Dampft man bei Zimmertemperatur oder auf erwärmte Unterlage auf, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen viel schärfere Interferenzringe, also viel größere Kristallite in der Schicht (Abb. 7).

Antimon

Hier treten bei tiefen Temperaturen stets nur zwei breite, verwischene Ringe auf (Abb. 8). Dies spricht für eine weitgehend

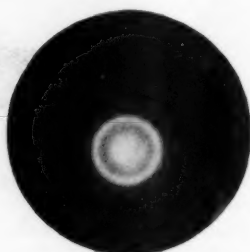


Abb. 8. Antimonschicht
($\sim 500 \text{ \AA}$ dick) bei -175°C
aufgedampft

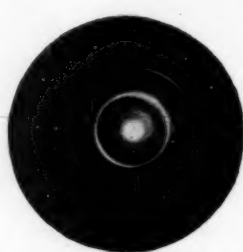


Abb. 9. Dieselbe Schicht
erwärmt auf Zimmer-
temperatur

1) Aufnahmen sind bereits in einer früheren Mitteilung reproduziert (Naturw. 25. S. 232. 1937).

kolloidale, vielfach amorph genannte Struktur der Schicht. Dickere Folien ($\sim 500 \text{ \AA}$) zeigen beim Erwärmen auf Zimmertemperatur bereits scharfe Ringe und oftmals Andeutung einer Faserstruktur (Abb. 9), während dünnere Schichten ($\sim 100 \text{ \AA}$) erst bei höheren Temperaturen ihre amorphe Struktur verlieren (Abb. 10 und 11). Die

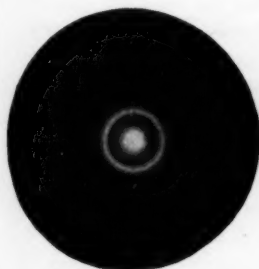


Abb. 10. Antimonschicht ($\sim 100 \text{ \AA}$ dick) bei -150°C aufgedampft. Aufnahme bei Zimmertemperatur

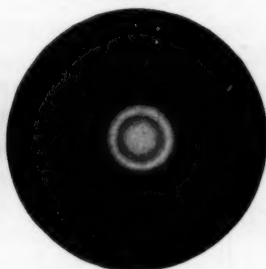


Abb. 11. Dieselbe Schicht bei $+100^\circ \text{C}$

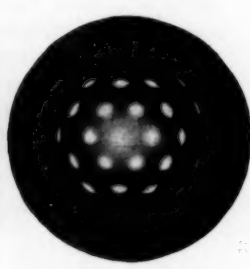


Abb. 12. Antimon ($\sim 700 \text{ \AA}$ dick) bei $+150^\circ \text{C}$ aufgedampft

Struktur der bei Zimmertemperatur hergestellten Spiegel ist je nach Aufdampfgeschwindigkeit verschieden in der Art, daß mit steigender Aufdampfgeschwindigkeit ein Übergang von einer nahezu kolloidalen Form in einkristallähnliche Struktur bewirkt werden kann. Bei erwärmter Unterlage erhält man stets Einkristallinterferenzen (Abb. 12).

Ob allerdings bei den Strukturuntersuchungen die Durchschießung der dünnen Schichten mit schnellen Elektronen bereits Umkristallisationen hervorruft, läßt sich so nicht feststellen; bemerkt sei jedoch, daß die unterhalb Zimmertemperatur gefundene amorphe Phase von Antimon selbst bei sehr langer Durchstrahlung mit Elektronen ($1/4 - 1/2$ Std.) keinerlei Umwandlung zeigte, wo hingegen geringe Temperaturerhöhungen bereits über die ganze Folie hinweg eine vollkommen andere Interferenzerscheinung gaben. Eine endgültige Beantwortung dieser Frage wird erst dann möglich sein, wenn an ein und derselben Schicht optische Beobachtungen, elektrische Messungen und Untersuchungen mit verschieden schnellen Elektronen im Vakuum durchgeführt werden können. Solche Versuche sind in Vorbereitung.

Bevor jedoch weitere Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden sollen, erscheint es zweckmäßig, sich ein genaues Bild von den auf den gekühlten Folien sich kondensierenden Deckschichten zu machen, die ja, wie erwähnt, die Dicke der eigentlich zu untersuchenden Schicht um ein Vielfaches übersteigen können und dann die Ergebnisse stark beeinflussen werden. Es ist deshalb von Wichtigkeit, ihr Wachstum zu studieren und festzustellen, auf welche Weise sie sich vollkommen fernhalten lassen.

Besonders geeignet zum Untersuchen dünnster Fremdschichten auf Metallen ist die Beobachtung des Polarisationszustandes des am Metall reflektierten linear polarisierten Lichtes.

III. Optische Untersuchungen an aufgedampften Metallspiegeln

a) Experimentelles

Für vorliegende Zwecke war es notwendig, alle Versuche direkt im Vakuum durchzuführen.

Die Apparatur (Abb. 13) bestand im wesentlichen aus einem Spektrometer von Schmidt und Haensch, auf dessen Kollimatorrohr und Fernrohr Teilkreise mit Glan-Thomson-Prismen aufgesetzt

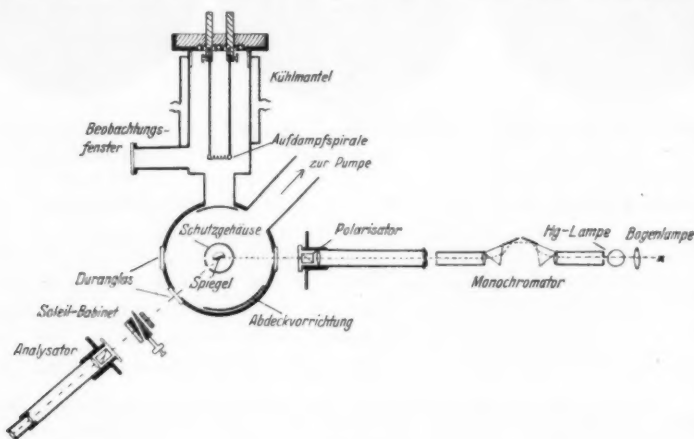


Abb. 13

waren, deren Drehung mit Hilfe von Nonien auf $1'$ abgelesen werden konnte. Der Polarisator stand stets unter $\pm 45^\circ$ zur Einfallsebene.

Zur Messung elliptisch polarisierten Lichtes wurde ein Soleil-Babinetscher Kompensator benutzt, der mit drehender bzw. doppelbrechender Halbschattenplatte an einem Teilkreis vor dem Analysator befestigt war¹⁾. Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Bogenlampe, die eine Hg-Dampf Lampe durchstrahlte. Diese Anordnung hatte den Vorteil großer Helligkeit und bequemer Einstellung des durch den Monochromator spektral zerlegten Lichtes auf die Blende des Kollimatorrohres, da das Spektrum der Hg-Dampf Lampe sich noch besonders hell aus dem lichtstarken Untergrund hervorhob.

1) Der Teilkreis wurde uns in dankenswerter Weise von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt.

Vakuumapparatur

Um die Untersuchung frisch hergestellter Spiegel im Hochvakuum durchführen zu können, war der Tisch des Spektrometers durch eine hierzu geeignete Apparatur ersetzt, die mit Hilfe eines Schließes auf den Konus des Spektrometers aufgesetzt wurde. Aus Abb. 13 und 14 ist die Anordnung der einzelnen Teile ersichtlich.

Der Hauptteil bestand aus einem stabilen Messingzylinder von 12 cm Durchmesser und 8 cm Höhe. Die zur Beobachtung nötigen Öffnungen waren so angebracht, daß der direkt durchgehende Strahl und das unter 70° am Spiegel reflektierte Licht beobachtet werden konnte. Als Fenster dienten von der Firma Schott & Gen. gelieferte feingekühlte Duranglasscheiben, die gut eingeschliffen und mit zähem Apiezonfett eingesetzt wurden. Spannungen in den Fenstern und damit zusätzliche Doppelbrechung ließ sich so innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen vermeiden. Dem Beobachtungsfenster schräg gegenüber befand sich die Aufdampfvorrichtung. Sie war mit einem besonderen Kühlmantel umgeben, um jegliches Miterwärmen zu vermeiden. Eine am Schliff drehbare Vorrichtung erlaubte entweder die Fenster oder die Aufdampfschiff abzu decken. Auf das Messinggefäß war mittels eines Planschliffes eine Glasglocke aufgesetzt,

Abb. 14. Vakuumapparatur

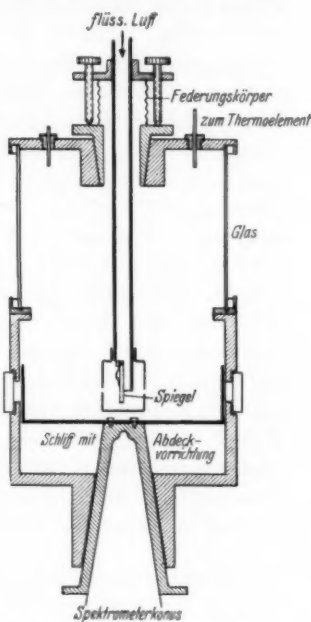


Abb. 14. Vakuumapparatur

und Dichtungen wurden nur Apiezonprodukte mit sehr geringem Dampfdruck verwandt, so daß das Vakuum in der Glocke stets besser als 10^{-4} mm Hg-Druck war.

b) Zur Kondensation von Deckschichten im Vakuum bei tiefen Temperaturen

Läßt man Licht unter 45° gegen die Einfallsebene polarisiert an einem Metallspiegel reflektieren, so sind bei bekanntem Einfallswinkel φ die optischen Konstanten des schichtfreien Metalls aus der auftretenden relativen Phasenverzögerung Δ der beiden Hauptkomponenten und ihrem Amplitudenverhältnis $\tan \psi$ zu berechnen. Anfangs diente diese Methode nur zur Bestimmung der optischen Konstanten, sie eignet sich aber, wie bereits von Drude (4) gezeigt wurde, in hervorragender Weise zum Nachweis kleinster Verunreinigungen auf einem Metallspiegel. Bildet sich nämlich eine Oberflächenschicht auf dem Metall, so bewirkt diese eine starke Veränderung von Δ und ψ , die in engem Zusammenhange steht mit der Schichtdicke und dem Brechungsexponenten der gebildeten Deckschicht. Die große Empfindlichkeit dieser Methode ist in letzter Zeit mit viel Erfolg bei den umfangreichen Oberflächenuntersuchungen von Tronstad (5) angewandt worden. Die Gleichungen zur Berechnung der Eigenschaften von aufgetragenen Fremdschichten aus den Änderungen von Δ und ψ sind bereits von Drude (4) entwickelt worden. Bezeichnet $\Delta - \bar{\Delta}$ und $\psi - \bar{\psi}$ die Änderung der Phasenverzögerung und des Amplitudenverhältnisses durch eine Fremdschicht, so lassen sich Dicke L und Brechungsexponent n_1 der Deckschicht in erster Näherung berechnen nach:

$$\Delta - \bar{\Delta} = -\frac{4\pi L}{\lambda} \frac{\cos \varphi \sin^2 \varphi}{(\cos^2 \varphi - a)^2 + a'^2} \left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right) (\cos^2 \varphi - a),$$

$$2(\psi - \bar{\psi}) = \frac{4\pi L}{\lambda} \sin 2\bar{\psi} \frac{a' \cos \varphi \sin^2 \varphi}{(\cos^2 \varphi - a)^2 + a'^2} (1 - n_1^2 \cos^2 \varphi) \left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right).$$

wo

$$a = \frac{1 - \kappa^2}{n^2(1 + \kappa^2)^2}, \quad a' = \frac{2\kappa}{n^2(1 + \kappa^2)^2}$$

bedeuten und n und κ die wahren optischen Konstanten des Metalls sind.

In den Formeln ist vorausgesetzt, daß die Schicht homogen und ihre Dicke L klein gegen λ bleibt. Für die besonders interessanten und sonst schwer zugänglichen dünnsten Deck- und Oxydschichten bis 100 Å sind die Formeln also gültig mit einem Fehler, der nach Tronstad (5) 10% nicht überschreitet.

Zur Untersuchung der bei tiefen Temperaturen sich bildenden Fremdschichten wurde zunächst im Vakuum eine undurchsichtige Schicht aus Antimon, Aluminium oder Silber aufgedampft und der Polarisationszustand des am sauberen Spiegel reflektierten Lichtes untersucht. Alsdann wurde durch Eingießen von flüssiger Luft der Spiegel abgekühlt und die durch Kondensation von Deckschichten bewirkte Änderung von Δ und 2ψ über längere Zeit verfolgt. Für dünne Deckschichten sind nach den angegebenen Formeln aus der Änderung von Δ und ψ Dicke L und Brechungsindex n_1 der

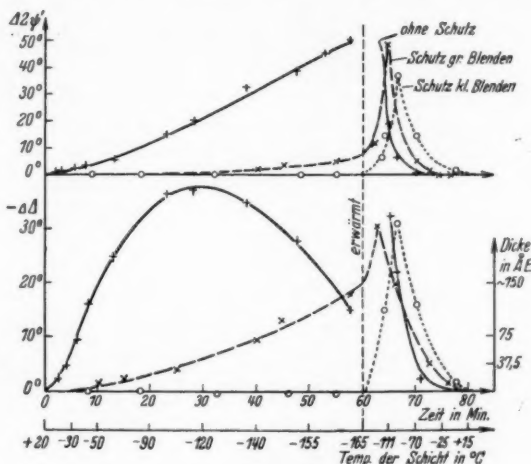


Abb. 15.

Fremdschicht direkt berechenbar. Der Spiegel wurde zunächst ganz ohne Kondensationsschutz und dann mit Schutzgehäuse und großen Blenden (6 mm Durchmesser) und Schutzgehäuse mit kleinen Blenden (2 mm Durchmesser) längere Zeit abgekühlt unter ständiger Beobachtung von Δ und ψ . In Abb. 15 sind die Ergebnisse, die an einem Antimonspiegel erhalten wurden, graphisch dargestellt. Die Messungen an Aluminium- und Silberschichten zeigen ähnliche Werte. Die Veränderungen von Δ und ψ , zunächst direkt proportional der auftretenden Fremdschichtdicke, sind als Funktion der Zeit vom Beginn der Abkühlung an aufgetragen. Soweit die Formeln eine Berechnung der Schichtdicke erlauben, ist diese zum Vergleich mit eingezeichnet.

Ganz ohne Schutzgehäuse (ausgezogene Kurve) bilden sich bereits nach ganz kurzer Zeit starke Deckschichten, die bald so dick werden,

daß die angegebenen Näherungsformeln ihre Gültigkeit verlieren, und durch Berücksichtigung weiterer Näherungsglieder die anfangs starke Änderung von Δ wieder rückgängig gemacht und schließlich ein Messen unmöglich wird. Dies steht in gutem Einklang mit der beobachteten Verschleierung der Elektroneninterferenzbilder, denn die Dicke der kondensierten Fremdschicht beträgt schon nach einigen Minuten, in denen sich der Spiegel erst auf -50°C abgekühlt hat, 100 \AA und wächst bei weiterem Abkühlen noch schneller an. Nimmt man die flüssige Luft weg und erwärmt den Spiegel wieder auf Zimmertemperatur, so sind bereits nach ganz kurzer Zeit die alten „schichtfreien“ Δ - und ψ -Werte wieder erreicht.

Kühlt man die Schicht mit *Kondensationsschutz* und *großen Beobachtungsblenden* ab (gestrichelte Kurve), so wird zwar die Anlagerung von Fremdschichten auf dem gekühlten Spiegel stark verhindert, läßt sich dennoch nicht ganz vermeiden, sondern erreicht nach einstündiger Abkühlung eine Dicke von $\sim 150\text{ \AA}$. Bei Wegnahme der flüssigen Luft zum Erwärmen auf Zimmertemperatur wächst die Deckschicht zunächst sehr stark an, da der auf Glas aufgedampfte Antimonspiegel sich viel langsamer erwärmt als das ihn umgebende kupferne Schutzgehäuse, und dann als kältester Teil wieder besonders gute Gelegenheit zur Kondensation von Fremdschichten bietet.

Ein vollkommenes Fernhalten jeglicher Deckschichten beim Abkühlen gelingt erst durch ein *Schutzgehäuse mit sehr kleinen Blenden* (gepunktete Kurve). Hier treten selbst bei stundenlangem Abkühlen keinerlei Änderungen von Δ und ψ auf. Beim Erwärmen hingegen setzt sofort wieder ein Überkriechen der auf dem Schutzgehäuse kondensierten Fremdstoffe auf die sich viel langsamer erwärmende Schicht ein. Sie sind allerdings bis zum Erreichen der Zimmertemperatur wieder verdampft. Um den Spiegel während des ganzen Versuches frei von Verunreinigungen zu halten, muß man sowohl beim Abkühlen wie beim Erwärmen dafür sorgen, daß das umgebende Schutzgehäuse stets kälter bleibt als die zu untersuchende Schicht.

Über Struktur und Zusammensetzung dieser eigenartigen, trotz guten Vakuums sich bildenden Deckschichten läßt sich zunächst noch nichts Näheres aussagen. Ihr Brechungsexponent n , berechnet sich aus den Änderungen der Beobachtungsgrößen zu $1,35\text{--}1,40$, liegt also in derselben Größe wie der vieler Kohlenwasserstoffe. Um richtige Fettschichten kann es sich nicht handeln, da sie bereits bei Zimmertemperatur wieder vollkommen verdampft sind.

c) Die optischen Konstanten aufgedampfter Metalle im Vakuum und die Änderung der Beobachtungsgrößen bei Lufteinlaß

Durch Messung von Δ und ψ lassen sich die optischen Konstanten n und κ des schichtfreien Metalls mit größter Genauigkeit bestimmen. Wenn nun die in der Literatur zu findenden Werte ein und desselben Metalls Abweichungen von über 10% zeigen, so liegt dies an dem starken Einfluß unvollkommener Politur und der Wirkung von Oberflächenschichten und Struktureigenarten auf die Beobachtungsgrößen. Bei der Untersuchung aufgedampfter Schichten direkt im Vakuum bleibt einzig allein eine Unsicherheit durch die Struktur der Oberfläche, die natürlich bei den einzelnen Metallen sehr verschieden ist. Während bei Silber und Aluminium in dickeren undurchsichtigen Schichten kein merklicher Einfluß der Aufdampfgeschwindigkeit auf Δ und ψ erwartet werden kann, wird Antimon, wie aus Elektroneninterferenzen und Widerstandsmessungen zu schließen ist, bereits im Vakuum stark von den Versuchsbedingungen abhängige Werte zeigen, je nachdem sich die Schicht in sehr feinkristallinem, ja weitgehend kolloidalem oder einkristallähnlichem Zustand befindet. Bei Luftzulaß wird an den Metallen eine verschieden starke Änderung von Δ und ψ zu beobachten sein, die uns ein genaues Studium der Oxyd- oder Deckschichtbildung durch Lufteinwirkung erlaubt.

Die Berechnung der optischen Konstanten n und κ aus den Beobachtungen im Vakuum geschah nach den strengen Formeln von Drude (6).

Setzt man:

$$\begin{aligned}\sin \Delta \cdot \operatorname{tg} 2\psi &= \operatorname{tg} Q, \\ \cos \Delta \cdot \sin 2\psi &= \cos 2P, \\ \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} P &= S,\end{aligned}$$

so erhält man:

$$\begin{aligned}\kappa &= \operatorname{tg} \frac{\chi}{2}, \\ n^2 &= \frac{S^2 \cos 2Q + \sin^2 \varphi}{1 - \kappa^2},\end{aligned}$$

wobei

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{S^2 \sin^2 2Q}{S^2 \cos 2Q + \sin^2 \varphi}$$

ist. Hieraus lassen sich Reflexionsvermögen R , Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und Hauptazimut $\bar{\psi}$ berechnen nach:

$$\begin{aligned}R &= \frac{n^2(1 + \kappa^2) + 1 - 2n}{n^2(1 + \kappa^2) + 1 + 2n}, \\ \operatorname{tg} 2\bar{\varphi} &= \frac{1}{2} [n^2 + n^2 \kappa^2 + 1 + \sqrt{(n^2 + n^2 \kappa^2 + 1) + 4(n^2 - n^2 \kappa^2)}], \\ \operatorname{tg} 2\bar{\psi} &= \kappa \left(1 + \frac{1}{n^2(1 + \kappa^2)} \right).\end{aligned}$$

Genauigkeit der Methode. Bei den untersuchten Spiegeln war 2ψ im Durchschnitt auf $10'$, Δ auf $0,2^\circ$ genau bestimmt. Dies bewirkt für n eine Unsicherheit von 1 Einheit der 2. Dezimale und für $n\alpha$ und R einen Fehler von höchstens 0,4 bzw. $0,2\%$.

Die untersuchten Spiegel mußten neben chemischer Reinheit und fehlerlosem Aussehen so dick sein, daß das an der hinteren Metallfläche reflektierte Licht keinen Einfluß mehr auf die Beobachtungsgrößen hatte. Es wurde deshalb stets solange aufgedampft, bis die Schichten vollkommen undurchsichtig waren. Die Ergebnisse an Antimon, Silber und Aluminium, von denen viele Schichten unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgedampft wurden, sind im folgenden zusammengestellt und diskutiert.

Antimon

Antimon wurde aus einer konischen Wolframspirale verdampft, die vorher längere Zeit bei viel höherer als zur Verdampfung nötigen Temperatur ausgeglüht wurde. Zum eigentlichen Aufdampfen war nur Rotglut nötig, so daß keine Gefahr bestand, daß Wolfram mitverdampft ist. Als Unterlage für die Spiegel dienten optisch plan-geschliffene Glasplatten oder dünne Kollodiumschichten, die durch Aufgießen einer Kollodium-Amylazetat-Lösung kurz vor dem Aufdampfen auf den geschliffenen Glasflächen hergestellt wurden. Die Ergebnisse von dreißig im Vakuum untersuchten Spiegeln sind je nach Aufdampfgeschwindigkeit und Temperatur der Unterlage verschieden und lassen sich in 3 Gruppen einteilen, die mehr oder weniger ineinander übergehen.

I. Gruppe

Die Unterlage befand sich auf Zimmertemperatur. Aufdampfgeschwindigkeit 2—5 Min. bis zur Undurchsichtigkeit (Tab. 1).

Tabelle 1

$$\varphi = 70^\circ. \quad \lambda = 546 \text{ m}\mu$$

Schicht	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Δ	132,5°	129,0°	128,5°	129,1°	129,6°	129,0°	127,0°	130,0°	135,0°	129,5°
2ψ	62° 30'	62° 30'	63° 15'	63° 10'	65° 0'	64° 50'	64° 50'	63° 0'	65° 30'	64° 0'

Die unter nahezu gleichen Versuchsbedingungen hergestellten Spiegel ergaben bereits im Vakuum, also bei „schichtfreier“ Oberfläche über die Beobachtungsfehler hinausgehende Differenzen. Die aus den Beobachtungen berechneten optischen Konstanten für grünes Licht schwanken deshalb für n von 3,05 bis 2,45; für α von 1,49

bis 1,65 und für R von 67,5% bis 64,5%. Zur Bestimmung der Dispersion wurden am Spiegel 10 Beobachtungen mit 4 verschiedenen Wellenlängen durchgeführt. Die daraus berechneten Konstanten sind mit Vergleichswerte von Drude (7) und Quincke (8), in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

	λ in $m\mu$	A	2ψ	n	κ	R in %
	578	132,5°	63° 10'	2,98	1,48	66,2
	546	129,5°	64° 0'	2,69	1,53	65,0
	491	122,6°	65° 30'	2,15	1,75	64,4
	435	114,0°	66° 20'	1,71	1,94	62,6
Drude . .	589	—	—	3,04	1,63	70,1
	589	—	—	2,43	1,86	70,4
Quincke. .	527	—	—	1,87	2,23	70,8
	431	—	—	1,16	2,70	66,0

Vergleicht man die unter diesen Versuchsbedingungen aufgedampften Spiegel mit den von Drude und Quincke erhaltenen Werten an massivem polykristallinem Metall, so findet man starke Ähnlichkeit, was in gutem Einklang steht mit den Strukturbildern, die mittels Elektroneninterferenzen an solchen Schichten gewonnen wurden. Diese ergaben bei dieser Aufdampfgeschwindigkeit meist gleichmäßig geschwärzte Interferenzringe oder Faserstrukturaufnahmen.

II. Gruppe

Dampft man Antimon dagegen sehr langsam auf etwas gekühlte Unterlagen ($\sim 0^\circ \text{C}$; 20–60 Min. pro Spiegel), so erhält man sehr stark streuende und ganz andere Beobachtungsergebnisse, wie Tab. 3 zeigt.

Tabelle 3

 $\varphi = 70^\circ$. $\lambda = 546 m\mu$

Schicht	16	17	18	19	20	21
A	114°	114°	126°	129°	94°	120°
2ψ	54° 0'	57° 25'	59° 25'	58° 0'	60° 10'	55° 20'

Das Aussehen der so aufgedampften Schichten war in dünnen Lagen manchmal dunkelbraun ohne metallischen Glanz, der sich oft erst nach sehr langem Aufdampfen einstellte. Das Reflexionsvermögen dieser Spiegel blieb meist sehr gering und ihr Aussehen sehr schwarz. Beim Aufdampfen und auch kurz danach konnten dauernd Änderungen der A - und ψ -Werte beobachtet werden.

Die berechneten Konstanten schwanken entsprechend n von 1,4 bis 2,7; $n \times$ von 2,1 bis 3,5 und R von 46% bis 59%.

Diese Spiegel werden sicher aus sehr feinkristallinen und weitgehend kolloidalen Elementen zusammengesetzt sein.

III. Gruppe

Ein ganz anderes Ergebnis erhält man bei Aufdampfen auf stark erwärmte Unterlagen. In Tab. 4 sind die Werte angegeben, die bei einer Unterlagentemperatur von $\sim 250^\circ \text{C}$ beobachtet wurden.

Tabelle 4
 $\varphi = 70^\circ$. $\lambda = 546 \text{ m}\mu$

Schicht	22	23	24	25
Δ	131,5°	134,3°	133,0°	130,5°
2φ	70° 45'	71° 15'	70° 18'	70° 50'

Die hohen Werte von Δ und ψ und das damit verbundene sehr hohe Reflexionsvermögen läßt sich sicher so erklären, daß hier eine für optische Untersuchungen besonders günstige Orientierung der Kristallachsen in der Schicht vorliegt, was in gutem Einklang steht mit den Elektronenbeugungsversuchen, die, wie Abb. 12 zeigt, beim Aufdampfen auf erwärmte Unterlagen stets Einkristallinterferenzen ergeben mit der Orientierung der 6zähligen hexagonalen Achse senkrecht zur Schicht. Da natürlich Antimonkristalle ebenfalls sehr gute Spaltbarkeit nach (0001) zeigen, konnten einige frische Spaltflächen zum Vergleich mit untersucht werden. Die Spaltfläche wie die Spiegel gaben in zwei um 90° gedrehten Lagen nahezu dieselben Werte, so daß die optischen Differenzen in der Spaltebene nicht groß sein können.

Die Beobachtungsergebnisse, an den bei höheren Temperaturen aufgedampften Spiegeln und an frischen Spaltflächen sind mit den daraus berechneten Konstanten in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

	λ in $\text{m}\mu$	Δ	2ψ	n	\times	R in %
Aufgedampfte Spiegel	578	135° 0'	70° 10'	2,68	1,95	73,8
	546	134,3°	71° 15'	2,49	2,04	73,8
	491	126,3°	72° 35'	1,85	2,40	73,5
	435	117,8°	73° 15'	1,39	2,78	73,0
Spaltfläche	546	132,0°	72° 20'	2,19	2,26	74,8

Die optischen Konstanten von Antimon zeigen also bereits im Vakuum sehr starke Verschiedenheit, die durch die strukturellen Eigenarten der unter verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellten Schichten bedingt ist. Danach lassen sich aus den Messungen am deckschichtfreien Metall, also im Vakuum, Rückschlüsse auf den Ordnungszustand des Spiegels ziehen, da vor allem das Reflexionsvermögen eine starke Zunahme mit wachsender Korngröße und Orientierung zeigt (von 46% auf 74%).

Setzt man die zunächst nur im Vakuum aufbewahrten Spiegel der Luft aus, so treten sofort weitere starke Änderungen der Beobachtungsgrößen auf, die bei den Schichten der ersten und zweiten Gruppe sehr unübersichtlich und bei jedem Spiegel verschieden sind, was durch ein Zusammenwirken von Oxydbildung und Umkristallisation erklärt werden kann. Bei den gut orientierten, durch Kondensation auf erwärmte Unterlagen hergestellten Schichten der Gruppe 3 hingegen ist der Einfluß der Luft immer der gleiche und durch die Bildung einer Deckschicht bedingt, deren Dicke bereits in den ersten Sekunden 10–15 Å erreicht und im Laufe von 14 Tagen auf 40 Å weiter wächst. In Abb. 16 sind die Änderungen der Δ - und 2ψ -Werte über 14 Tage hin verfolgt.

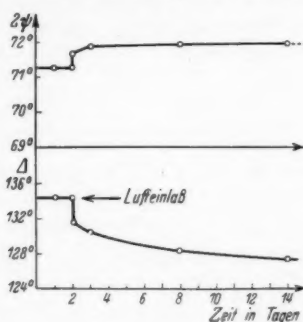


Abb. 16

Silber

Silber läßt sich durch Aufdampfen viel schwerer in vollkommen reinen Spiegeln herstellen, da sein Siedepunkt bereits sehr hoch liegt, so daß beim Verdampfen von dünnen Wolframspiralen die nicht von Silber kurz geschlossenen Windungen schon so stark erhitzt werden, daß der Draht in geringem Maße mitverdampft. Optische Messungen, die gegen kleine Beimengungen sehr empfindlich sind, zeigen dann meist viel zu kleine 2ψ -Werte. Um einwandfreie Silberspiegel zu erhalten, wurde deshalb folgendermaßen verfahren:

Aus dickem Wolframdraht (0,8 mm Durchmesser) wurde eine Spirale gewickelt, längere Zeit im Vakuum bei sehr hoher Temperatur ausgeglüht und anschließend elektrolytisch mit einer 0,1–0,2 mm starken Ag-Schicht überzogen. Zum Verdampfen wurden beide Enden freigelassen und die Mitte, die die geringste Wärmeableitung

hat, noch mit einem Silberkügelchen beladen. Zehn auf diese Weise aufgedampfte Spiegel ergaben bei ihren Messungen im Vakuum bis auf $10'$ bzw. $\frac{1}{2}^\circ$ gleiche 2ψ - und Δ -Werte. Die Beobachtungsergebnisse und die für vier verschiedene Wellenlängen berechneten Konstanten sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Werte, die an einem polierten massiven Spiegel erhalten wurden, mit eingetragen.

Tabelle 6

	λ in $m\mu$	Δ	2ψ	n	α	R in %	φ	2ψ
Massive Spiegel	578	$104^\circ 10'$	$87^\circ 50'$	0,136	23,50	95,3	$74^\circ 0'$	$87^\circ 48'$
	546	$100^\circ 10'$	$87^\circ 40'$	0,134	21,90	95,0	$72^\circ 50'$	$87^\circ 38'$
	546	$106,0^\circ$	$87^\circ 15'$	0,177	18,60	94,3	$74^\circ 20'$	$87^\circ 11'$
	491	$92,0^\circ$	$87^\circ 5'$	0,145	17,26	92,3	$70^\circ 35'$	$87^\circ 5'$
	435	$80,0^\circ$	$86^\circ 10'$	0,163	11,91	87,3	$66^\circ 55'$	$86^\circ 6'$

Auffallend sind bei den aufgedampften Spiegeln die kleinen Werte für n und $\bar{\varphi}$ gegen die des massiven Metalls. Die Unterschiede entstehen sicher dadurch, daß die Oberfläche aufgedampfter Schichten nicht so kompakt ist wie die polierter Metalle. Ein Glätten des aufgedampften Spiegels durch Polieren bewirkt deshalb auch, wie Strong (9) gezeigt hat, eine Steigerung des Reflexionsvermögens trotz der damit verbundenen geringen Verunreinigung der Oberfläche.

Bei Lufteinlaß tritt auch bei Silber allmählich eine starke Änderung der Beobachtungsgrößen auf, die allerdings nicht sprunghaft einsetzt, wie bei stark oxydierenden Metallen, sondern langsam und konstant ansteigt und für kleine Wellenlängen besonders stark ist. In Tab. 7 sind die Änderungen für verschiedene λ über 14 Tage

Tabelle 7

Zeit	$\lambda = 546 m\mu$		$\lambda = 491 m\mu$		$\lambda = 435 m\mu$	
	2ψ	Δ	2ψ	Δ	2ψ	Δ
Vakuum . . .	$87^\circ 40'$	$100^\circ 10'$	$87^\circ 5'$	$92,0^\circ$	$86^\circ 10'$	$80^\circ 10'$
1 Tag Luft . .	$87^\circ 35'$	$99^\circ 15'$	$86^\circ 40'$	$90,3^\circ$	$85^\circ 50'$	$79^\circ 30'$
8 Tage Luft . .	$87^\circ 0'$	$96^\circ 40'$	$85^\circ 56'$	$89,0^\circ$	$82^\circ 30'$	$75^\circ 20'$
14 Tage Luft . .	$86^\circ 30'$	$94^\circ 40'$	$85^\circ 10'$	$88,0^\circ$	$81^\circ 45'$	$74^\circ 10'$

verfolgt. Silber zeigt eine Abnahme von ψ bei Bildung einer natürlichen Oberflächenschicht an Luft. Das steht im guten Einklang mit Messungen von Drude (10) und Hauschild (11). Nach Drudes Berechnung besitzt die gebildete Deckschicht „molekularen Silbers“ sehr hohen Brechungsponenten und hohe Absorption. ($n_1 = 4$; $k = 2,8$.)

Aluminium

Aluminium wurde bei sehr hohen Temperaturen nach der von Strong (9) angegebenen Methode verdampft, die, wie eingehende Untersuchungen gezeigt haben, chemisch reine und vollkommen einwandfreie Spiegel liefert. Die Beobachtungen an 10 auf diese Weise hergestellten Schichten ergaben im Vakuum sehr gut übereinstimmende Werte. Auffallend ist, daß ganz kurz nach dem Aufdampfen bei nahezu allen Schichten eine geringe Änderung von Δ ($\sim 1^\circ$) festzustellen war. Ähnliches wurde von Steinheil (12) gefunden, der die Lichtdurchlässigkeit dünner Aluminiumspiegel im Vakuum beobachtete.

Die Beobachtungswerte für verschiedene Wellenlängen und die daraus berechneten Konstanten sind mit einem Vergleichswert von Drude in Tab. 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

	λ in $m\mu$	φ	2ψ	Δ	n	x	R in %	φ	2ψ
Drude	578	70°	82° 55'	132,0°	1,01	5,86	89,0	80° 30'	80° 34'
	546	70°	83° 25'	130,0°	0,83	6,45	89,7	79° 50'	81° 28'
	491	70°	83° 55'	125,3°	0,62	7,82	90,5	78° 50'	83° 0'
	435	70°	84° 40'	117,6°	0,46	9,03	90,5	77° 7'	84° 2'
	589	—	—	—	1,44	3,04	82,7	79° 55'	75° 8'

Die Werte zeigen volle Übereinstimmung mit direkten Reflexionsbeobachtungen von Strong (9) an frisch aufgedampften Spiegeln, lassen aber starke Abweichungen erkennen gegenüber Messungen von Drude an polierten, massiven Metallen. Das läßt sich dadurch verstehen, daß es bei Aluminium schwer ist, eine vollkommen einwandfreie Politur zu erhalten und kleine, mit dem bloßen Auge nicht sichtbare Kratzer den Haupteinfallswinkel etwas und das Hauptazimut beträchtlich verkleinern können.

Besonderes Interesse kommt bei Aluminium den durch Lufteinfluß sich bildenden Oxydschichten zu, deren Wachstumsgeschwindigkeit aus den Änderungen von Δ und 2ψ gut studiert werden kann. Nach mehreren Messungen im Vakuum wurde deshalb Luft zugelassen und die zeitliche Änderung von Δ und 2ψ über 40 Tage verfolgt. Die Beobachtungen sind in Abb. 17 graphisch aufgetragen mit Angabe der Oxydhautdicke, die nach den angeführten Formeln berechnet wurde. Bei Lufteinlaß bedeckt sich danach Aluminium sofort mit einer Deckschicht, die in ganz kurzer Zeit eine Dicke von 25 Å annimmt. Das Weiterwachsen geschieht langsamer, erreicht aber selbst nach 40 Tagen noch keinen Endwert. Einen starken

Einfluß haben Salpetersäuredämpfe auf die Wachstumsgeschwindigkeit. Legt man die Folie im Schrank neben eine geöffnete Flasche konzentrierter Salpetersäure, so bewirkt dies sofort einen starken Anstieg der Oxydhautdicke, der auch in reiner Luft weiter anhält.

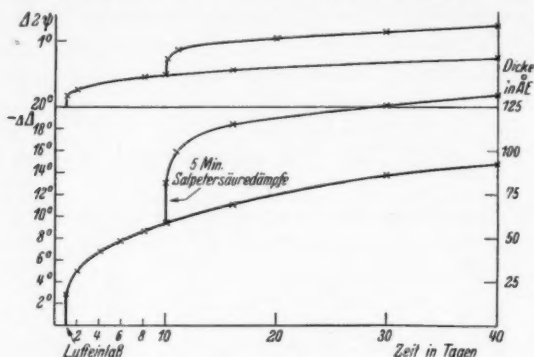


Abb. 17

IV. Zusammenfassung

1. Mittels Elektroneninterferenzen wurden Untersuchungen über die Struktur dünner bei tiefen Temperaturen kondensierter Antimon- und Silberschichten durchgeführt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur und höher konnten weitgehende Umkristallisationen beobachtet werden, die bei Antimon bedeutend stärker hervortraten als bei Silber.

2. Eine besondere Schwierigkeit bei diesen Versuchen lag darin, daß sich trotz sehr guten Vakuums auf den gekühlten Flächen stets Fremdschichten kondensierten, deren Dicke auf über 1000 Å anwachsen konnte. Mit der sehr empfindlichen Polarisationsmethode wurde das Entstehen und Wachsen dieser Deckschichten im Vakuum studiert und gezeigt, wie sie durch besondere Schutzvorrichtung von der zu untersuchenden Schicht ferngehalten werden konnten.

3. Mit derselben Polarisationsanordnung wurden die optischen Konstanten aufgedampfter Antimon-, Silber- und Aluminiumspiegel im Vakuum bestimmt. Die Werte ergaben Abweichungen gegen die des massiven Metalls. Antimon zeigte eine starke Abhängigkeit des Reflexionsvermögens R von der Struktur der Schicht in der Art, daß mit Zunahme der Korngröße und Orientierung das Reflexionsvermögen von 46% auf 74% anstieg.

4. Aus den Änderungen der Beobachtungsgrößen Δ und 2ψ bei Lufteinlaß konnte das Wachstum der unter Lufteinwirkung ent-

stehenden natürlichen Oberflächenschichten eines Metalls verfolgt und ihre Dicke bestimmt werden.

Der Helmholtz-Gesellschaft, die durch Gewährung von Mitteln die Durchführung der Arbeit wesentlich gefördert hat, spreche ich hierfür meinen Dank aus.

Literatur

- 1) H. Schulz u. H. Hannemann, *Ztschr. f. Phys.* **16**. S. 200. 1923; **22**. S. 222. 1924.
- 2) H. Zahn u. J. Kramer, *Naturw.* **20**. S. 792. 1932; *Ztschr. f. Phys.* **86**. S. 413. 1933; J. Kramer, *Ann. d. Phys.* [5] **19**. S. 37. 1934.
- 3) F. Kirchner, *Ann. d. Phys.* [5] **28**. S. 21. 1937.
- 4) P. Drude, *Wied. Ann.* **36**. S. 865. 1889.
- 5) L. Tronstad, *Trans. Farad. Soc.* **31**. S. 1151. 1935.
- 6) P. Drude, *Wied. Ann.* **64**. S. 159. 1898.
- 7) P. Drude, *Wied. Ann.* **39**. S. 481. 1890.
- 8) G. Quineke, *Pogg. Ann. Jbld.* S. 336. 1874.
- 9) J. Strong, *Astrophys. Journ.* **83**. S. 401. 1936.
- 10) P. Drude, *Wied. Ann.* **51**. S. 77. 1894.
- 11) H. Hauschild, *Ann. d. Phys.* **63**. S. 816. 1920.
- 12) A. Steinheil, *Ann. d. Phys.* [5] **19**. S. 465. 1934.

Danzig-Langfuhr, Theoretisch-Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 5. Dezember 1937)

Röntgeninterferenzen selbstleuchtender Kristalle

Von H. Ott

(Mit 4 Abbildungen)

1. Einleitung

Die Kosselschen Interferenzen, welche bei der Röntgen-eigenstrahlung von Kristallen auftreten¹⁾, wurden bereits unmittelbar nach ihrer Entdeckung durch M. v. Laue²⁾ theoretisch behandelt, und zwar auf Grund einer eleganten Verknüpfung der dynamischen Interferenztheorie von Ewald mit dem Reziprozitätssatz der Optik. Idealkristalle, wie sie die dynamische Theorie verlangt, sind in der Natur bekanntlich selten realisiert; aus verschiedenen Anzeichen läßt sich jedoch entnehmen, daß die von Kossel und Voges benutzten Cu-Kristalle dem idealen Bau zum Teil recht nahe kamen. Trotzdem konnte aber die dynamische Theorie den Beobachtungsergebnissen nicht in allen Einzelheiten gerecht werden.

Als Gegenstück zur dynamischen Theorie hat der Verf. vor einiger Zeit³⁾ eine wellenkinematische Theorie entworfen, deren Resultate überraschenderweise weiter reichten, als man nach den Voraussetzungen dieser Theorie (: kleine Kristallite) von vornherein erwarten durfte: ein enger Zusammenhang der kinematischen Formeln mit dem am Idealkristall beobachteten *Helldunkleffekt* war unverkennbar. Es wurde bereits damals betont, daß die Kosselschen Interferenzen einen unerwarteten Ausblick für die Strukturforschung (: Fourieranalyse der Gitter) eröffnen, wenn man sich mit der kinematischen Deutung des Helldunkleffekts auf dem richtigen Wege befindet. Allerdings schien es damals noch, als hätten die Ergebnisse beider Theorien, der dynamischen und der kinematischen, wenig miteinander zu tun, ja es bestand sogar zwischen ihnen ein Widerspruch. Wohl mußten wir bei der kine-

1) W. Kossel, V. Loeck u. H. Voges, Ztschr. f. Phys. **94**. S. 139. 1935; W. Kossel u. H. Voges, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 677. 1935. (I); W. Kossel, Ann. d. Phys. [5] **25**. S. 512. 1936; W. Kossel, Ann. d. Phys. [5] **26**. S. 533. 1936; H. Voges, Ann. d. Phys. [5] **27**. S. 694. 1936. (II); G. Borrmann, Ann. d. Phys. [5] **27**. S. 669. 1936. (III).

2) M. v. Laue, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 705. 1935.

3) H. Ott, „Röntgeninterferenzen aus Gitterquellen“, Vortrag auf der Tagung der Deutschen Physik. Gesellschaft, Bad Salzbrunn 1936.

matischen Theorie im Interesse der Rechnung einige etwas gewaltsame Idealisierungen vornehmen, an der erwähnten Diskrepanz konnten dieselben aber unmöglich schuld sein. Nachdem nun beim Weiterverfolg dieses Widerspruchs ein Vorzeichenfehler richtig gestellt werden konnte, der sich in die Grundlagen der dynamischen Theorie eingeschlichen hatte¹⁾, läßt sich jetzt die völlige Identität beider Theorien für gewisse (wohl auch experimentell realisierbare) Grenzfälle zeigen.

Durch diese Gegenüberstellung mit der kinematischen Theorie gewinnen die dynamischen Formeln nicht nur an Durchsichtigkeit, sondern es wird auch eine gewisse Konvergenzschwierigkeit bezüglich der integralen Intensität neu beleuchtet. Diese Schwierigkeit wurde zuerst durch M. v. Laue an der dynamischen Theorie bemerkt, sie tritt aber unerwartet nun auch bei der doch ganz anders gearteten kinematischen Durchführung des Problems zutage, und es ist äußerst wahrscheinlich, daß sie nicht bloß einen kleinen Schönheitsfehler, sondern den Hauptgrund für die mangelnde Übereinstimmung der dynamischen Theorie mit der Erfahrung darstellt.

2. Grundgedanke und mathematischer Ansatz der wellenkinematischen Theorie

Wir denken uns einen kleinen Kristallblock, etwa herausgegriffen aus einem Mosaik, so klein, daß die Wechselwirkung zwischen den *streuenden* Atomen vernachlässigt werden darf. In diesem Block oder auch in seiner Umgebung (d. h. in einem Nachbarblock des Mosaiks) sitze ein strahlendes Atom, das eine Kugelwelle aussende. Diese Primärwelle streiche *unmodifiziert* durch das Gitter, wobei sie an jedem Gitteratom eine Streuwelle entsprechender Amplitude und Phase auslöse. Sämtliche Streuwellen werden in einem „unendlich entfernten“ Aufpunkt mit der Primärwelle zusammengefaßt.

Zum Zwecke dieser Summation stellt man sich am besten auf den Kontinuumsstandpunkt und führt außerdem statt des elektrischen Feldes den Hertzschen Vektor \mathfrak{z} ein, aus dem sich das Feld \mathfrak{E} bekanntlich nach der Formel

$$(1) \quad \mathfrak{E} = \text{grad div } \mathfrak{z} + k^2 \mathfrak{z}$$

berechnet. Das strahlende Atom, das sich zunächst im *Vakuum* befinden soll, stellen wir dar durch den Hertzschen Vektor

$$(2) \quad \mathfrak{z}_0 = \mathfrak{z} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\omega t} \quad (\mathfrak{z}: \text{ein Einheitsvektor}).$$

1) Vgl. dazu die Berichtigung: M. v. Laue u. M. Kohler, Ann. d. Phys., [5] 30. S. 752. 1937.

\mathcal{E}_0 sei die Feldstärke, die dieser Dipol im Vakuum erzeugt. Setzt man das Atom alsdann in den Kristall, so entsteht infolge der Polarisation \mathfrak{P} des Kristalls ein Zusatzfeld zu \mathcal{E}_0 , das durch den Hertzschen Vektor \mathfrak{Z}_1 beschrieben werde. \mathfrak{Z}_1 genügt dann der Differentialgleichung

$$(3) \quad \Delta \mathfrak{Z}_1 + k^2 \mathfrak{Z}_1 = -\mathfrak{P}.$$

Unter der gemachten Voraussetzung, daß der Kristall so klein sei, daß die Rückwirkung der sekundären Feldstärke \mathcal{E}_1 auf die

primäre \mathcal{E}_0 vernachlässigt werden kann, darf man die Polarisation \mathfrak{P} aus der primären Feldstärke \mathcal{E}_0 allein berechnen:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{P} = (\varepsilon - 1) \mathcal{E}_0 = (\varepsilon - 1) \\ (\text{grad div } \mathfrak{Z}_0 + k^2 \mathfrak{Z}_0), \end{array} \right.$$

worin die DK. ε als kontinuierliche Raumfunktion angesehen und in der Form $\varepsilon = 1 - \eta(xyz)$ geschrieben werde. Das Dispersionsglied η , dessen Kleinheit das ganze Näherungsverfahren erst ermöglicht, ist im Röntgengebiet bekanntlich von der Größenordnung 10^{-5} .

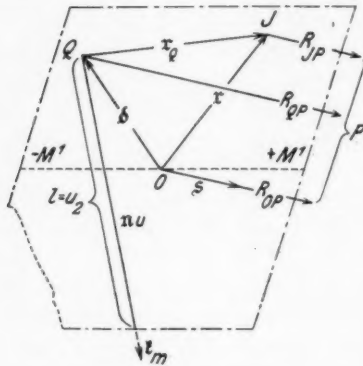


Abb. 1. Zur Definition der Bezeichnungen

Zur Integration von (3) seien nachstehende Bezeichnungen eingeführt (vgl. Abb. 1):

0: Koordinatenanfang, am zweckmäßigsten möglichst in der Mitte des Kristallblocks,

r: Fahrstrahl aus 0 nach einem beliebigen Raumpunkt J,

Q: Ort des strahlenden Atoms, festgelegt durch den Ortsvektor \vec{d} ,

r_Q : Fahrstrahl \vec{QJ} ,

P: Aufpunkt (Beobachtungspunkt).

Die Entfernungen R_{JP} , R_{QP} und R_{OP} werden nach der Abb. 1 verständlich sein.

Die Lösung der inhomogenen Wellengleichung (3) ist das retardierte Potential¹⁾:

$$(5) \quad 4\pi \mathfrak{Z}_1 = - \int \eta (\text{grad div } \mathfrak{Z}_0 + k^2 \mathfrak{Z}_0) \frac{e^{ikR_{JP}}}{R_{JP}} d\tau_r.$$

(Die Integration ($d\tau_r$) erstreckt sich über den Kristall.)

1) Den Zeitfaktor $e^{-i\omega t}$ lassen wir im folgenden weg.

Für einen Aufpunkt im „Unendlichen“ kann man unter dem Integral die übliche Vereinfachung vornehmen:

$$(6) \quad \frac{e^{ikR_{JP}}}{R_{JP}} \approx \frac{e^{ikR_{OP}}}{R_{OP}} e^{-i(\mathbf{r})},$$

wobei $\mathbf{r} = k\mathbf{s}$ und \mathbf{s} die Richtung ist, unter welcher der Aufpunkt P vom Kristall aus gesehen wird (Abb. 1).

3. Umformung des retardierten Potentials (5)

Zur Integration von (5) stellen wir die Primärwelle \mathcal{B}_0 durch ein *Fourierintegral* und die Polarisierbarkeit η durch eine *Fourierreihe* dar.

a) *Primärwelle*. Das dreidimensionale Fourierintegral für die Kugelwelle (2) kann (nach etwas kühner Vertauschung der Integrationsfolgen) mittels zweier vektorieller Parameter

$$\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\} \quad \text{und} \quad \mathbf{u} = \{u_x, u_y, u_z\}$$

geschrieben werden:

$$(7) \quad \mathcal{B}_0 = \frac{1}{r_Q} \frac{e^{ikr_Q}}{(2\pi)^3} \int \int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}}}{u} e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{u} - r_Q)} d\tau_u d\tau_p.$$

Hierin sind $d\tau_u$, bzw. $d\tau_p$ die Volumenelemente im u -, bzw. p -Raum,

$$u = |\mathbf{u}| = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}.$$

(Die Klammer im Exponenten von (7) bedeutet natürlich das skalare Produkt.)

Damit die u -Integration konvergiere, mag man sie vorderhand nur über das Innere einer großen Kugel ($u \geq R$) erstrecken, die den Kristall ganz enthält; physikalisch ist ein solches Abbrechen (: Absorption) der Primärwelle weit außerhalb des Kristalls offenbar belanglos.

(7) läßt sich weiterhin bequem durch den Ortsvektor \mathbf{r} ausdrücken, indem man im Exponenten $r_Q = \mathbf{r} - \mathbf{b}$ substituiert (vgl. Abb. 1).

Im Interesse einer besseren Konvergenz der folgenden Rechnung ist es jedoch ratsam, den Ansatz für die Primärwelle \mathcal{B}_0 [(2) bzw. (7)] etwas zu modifizieren. Im Integral (5) müßten wir nämlich den Quellpunkt Q und vor allem seine nähere Umgebung vom Integrationsgebiet ausschließen; andernfalls erhält man aus diesem Bereich infolge der großen Feldstärke einen sehr starken, diffusen Streubeitrag, der in unnatürlicher Weise von der Elektronenhülle des strahlenden Atoms selbst herrührt¹⁾ und der die gesuchten Interferenz-

1) Diese Elektronenhülle ist ja in der kontinuierlichen Raumfunktion η mitenthalten.

terme völlig überschattet. Da eine derartige Begrenzung des Integrationsgebietes mathematisch jedoch zu unbequem ist, wollen wir einen anderen Weg einschlagen: Die besagte diffuse Streuung läßt sich nämlich auch dadurch auf ein erträgliches Maß reduzieren, daß man den Quellpunkt der Primärwelle (2) mittels einer Dichtefunktion ϱ über einen kleinen Bereich um den Atomschwerpunkt Q des strahlenden Atoms herum verschmiert. Die eigentlichen Interferenzterme werden, wie sich später zeigt, von dieser Maßnahme nur ganz unwesentlich betroffen¹⁾.

Unter der Annahme einer kugelsymmetrischen Dichtefunktion ϱ unterscheidet sich die im obigen Sinne verschmierte und im folgenden mit $\bar{\mathfrak{B}}_0$ bezeichnete Primärwelle vom punktförmigen Dipol (7) nur durch einen Zusatzfaktor $F(p)$ unter dem Fourierintegral (vgl. Anhang, Ziff. 1):

$$(8) \quad \bar{\mathfrak{B}}_0 = \frac{\mathfrak{z}}{(2\pi)^2} \iint \frac{e^{i k u}}{u} e^{i(p, u + b - v)} F(p) d\tau_u d\tau_v \quad (p = |p|).$$

Die Funktion F hängt natürlich noch von der Art der vorgelegten Dichtefunktion ϱ ab, jedoch erkennt man unabhängig davon eine allgemeine Eigenschaft derselben, die im folgenden allein maßgebend ist: $F(p)$ fällt steil ab, sobald p die reziproke mittlere Ausdehnung $1/r_0$ der Dichtefunktion ϱ (: Atomausdehnung) überschreitet.

Für das im Anhang gebrachte Beispiel $\varrho \approx e^{-\frac{|z|}{r_0}}$ ergibt sich:

$$(9) \quad F(p) = \frac{1}{(1 + r_0^2 p^2)^2},$$

woran der steile Abfall ab $p > \frac{1}{r_0}$ unmittelbar ersichtlich ist. Doch ist eine solche Spezialisierung von ϱ keineswegs nötig, da die Interferenzterme gegen die Wahl von ϱ innerhalb gewisser Grenzen unempfindlich sind. Wir bemerken noch, daß $\bar{\mathfrak{B}}_0$ für wachsende Entfernung vom Atomschwerpunkt Q rasch gegen die Kugelwelle

$$(10) \quad \bar{\mathfrak{B}}_0 \approx \mathfrak{z} \frac{e^{i k r_Q}}{r_Q} F(k) \quad (r_Q \gg r_0)$$

konvergiert (vgl. Anhang, Ziff. 1).

1) Man könnte diese Verschmierung wohl unter Berufung auf die Quantenmechanik einigermaßen rechtfertigen, derzufolge ja ein strahlendes Atom nicht als punktförmiger Dipol, sondern als räumlich ausgedehnter erscheint, dessen Ausdehnung — wenn wir den Ausstrahlungsmechanismus der K_α -Linie ins Auge fassen — der wellenmechanischen Dichte der K - und L -Schale entspricht. Doch wollen wir von einer solchen Begründung absehen und das Verfahren lediglich als mathematischen Kunstgriff legitimieren, der die unphysikalische Streuung des strahlenden Atoms selbst unterbinden soll.

Im Hinblick auf (5) haben wir nun an (8) die Operation $\text{grad div } \mathfrak{B}_0$ zu bilden, die lediglich an den Aufpunktskoordinaten von \mathbf{r} angreift und unter dem Fourierintegral vorgenommen werden kann. Die Operation $\text{grad div } \mathfrak{B}_0 + k^2 \mathfrak{B}_0$ erzeugt dann unter diesem Integral einen Faktor, den wir mit $k^2 g(\mathbf{p})$ bezeichnen wollen:

$$(11) \quad k^2 g(\mathbf{p}) = -\mathfrak{p}(\mathfrak{p}) + k^2 \mathfrak{z}.$$

b) *Fourierreihe für η* . Die dreifache Fourierreihe für η schreiben wir in der Form:

$$(12)^1) \quad \eta = \sum_m B_m e^{2\pi i(\mathbf{b}_m \mathbf{r})},$$

worin bekanntlich $\mathbf{b}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ die Gitterpunkte des reziproken Gitters darstellt²⁾. Die Fourierkoeffizienten B_m sind definiert durch

$$(13) \quad B_m = |B_m| e^{i\varphi_m} = \frac{1}{v_a} \int \eta e^{-2\pi i(\mathbf{b}_m \mathbf{r})} d\mathbf{r},$$

wobei über die Gitterzelle v_a zu integrieren ist. Irgendwelche Voraussetzungen über die Phasen φ_m seien nicht gemacht, zudem η auch komplexe Werte annehmen darf (Absorption).

Für spätere Zwecke interessieren wir uns für den Koeffizienten

$$B_0 = \frac{1}{v_a} \int \eta d\mathbf{r} = \bar{\eta},$$

wobei der Querstrich das räumliche Mittel bedeutet. Zwischen B_0 und dem Brechungsindex n , der Phasengeschwindigkeit (und gegebenenfalls Absorption) einer ebenen Welle *außerhalb* eines Laue-maximums bestimmt, besteht also die Beziehung:

$$(14) \quad n = \sqrt{\varepsilon} = 1 - \frac{1}{2} \bar{\eta} = 1 - \frac{1}{2} B_0.$$

Des öfteren benötigen wir auch die auf den Quellpunkt Q als Anfangspunkt bezogene Reihe ($\mathbf{r}_Q = \mathbf{r} - \mathbf{b}$):

$$(12a) \quad \eta = \sum_m B_m e^{2\pi i(\mathbf{b}_m, \mathbf{b} + \mathbf{r}_Q)} = \sum_m B_m^0 e^{2\pi i(\mathbf{b}_m \mathbf{r}_Q)},$$

deren Koeffizienten B_m^0 sich von den B_m nur durch einen Phasenfaktor unterscheiden:

$$(13a) \quad B_m e^{2\pi i(\mathbf{b}_m \mathbf{b})} = B_m^0 = |B_m^0| e^{i\varphi_m^0}.$$

1) Dieser Ansatz ist nicht mit dem bei Laue (a. a. O.) identisch, aber für die wellenkinematische Rechnung bequemer, vgl. dazu S. 280.

2) Der Summationsindex m steht hier und im folgenden stets für das Tripel $m_1 m_2 m_3$.

Nach Einführung von Polarkoordinaten für den Vektor u (etwa mit p als Polarachse) läßt sich (5a) nach den Winkeln weiterintegrieren, wodurch man zwei Summanden erhält, die sich lediglich durch das Vorzeichen von $p = |p|$ unterscheiden:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} 3_1 = & - \frac{e^{i k R_{OP}}}{R_{OP}} \cdot \frac{k^3}{2} \sum_m B_m \int_{k=0}^R e^{i k u} \int \frac{e^{\pm i p u}}{\pm i p} \\ & \cdot e^{i(p \cdot b)} g(p) F(p) L(\mathbf{f}_m) d\mathbf{r}_f d\mathbf{u} . \end{aligned} \right.$$

(Hierin sind wir noch von der Integrationsvariablen p zu \mathbf{f}_m übergegangen: $d\mathbf{r}_p = d\mathbf{r}_f$.)

Wenn wir im folgenden extrem kleine Kristallite ausschließen, so ist die Zacke von L genügend steil, daß wir die Integration nach \mathbf{f} auf die Umgebung des Gitterpunkts G_m beschränken dürfen, dies um so mehr, als die Beiträge des Integranden für große \mathbf{f} außerdem noch durch die Funktion

$$\left| \frac{1}{p} \cdot g(p) F(p) \right| \approx \frac{1}{p^3}$$

herabgedrückt werden. Diese letztgenannte, in der Zacke langsam veränderliche Funktion ziehen wir in üblicher Weise vor das Integral und ersetzen sie durch ihren Wert im Gitterpunkt G_m , wozu wir den von G_m nach dem Anregungspunkt A weisenden Vektor \mathbf{f}_m einführen (Abb. 2). Im verbleibenden Integral suchen wir ferner den Faktor $e^{\pm i p u}$ durch eine innerhalb der Zacke von L gültige Entwicklung zu ersetzen. Wenn der Anregungspunkt A nicht gerade in die Nähe der Zacke fällt¹⁾ ($f_{\max} \ll k_m$), folgt aus $p = \mathbf{f} - \mathbf{f}_m$ für die gesuchte Entwicklung in erster Näherung:

$$(17) \quad p \approx k_m - \frac{(\mathbf{f}_m \mathbf{f})}{k_m} = k_m - (n \mathbf{f}),$$

wo $n = \frac{\mathbf{f}_m}{k_m}$ ein Einheitsvektor in Richtung \mathbf{f}_m ist. Der Gebrauch dieser Entwicklung im Exponenten von $e^{\pm i p u}$ bedarf allerdings wegen des Faktors u noch einer näheren Rechtfertigung, die wir aber zurückstellen (vgl. Anhang, Ziff. 2). Berücksichtigt man dies alles, so erhält man aus (16):

1) Diese Voraussetzung ist z. B. beim Cu-Gitter für beliebige Richtungen von \mathbf{f} erfüllt; für vereinzelte Gitter mag es Ausnahmen geben, aber auch hier nur für gewisse diskrete Richtungen von \mathbf{f} .

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{B}_1 = & - \frac{e^{i k R_{OP}}}{R_{OP}} \cdot \frac{k^2}{2} \sum_m B_m g(\mathfrak{f}_m) F(k_m) \\ & \cdot e^{-i(\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{b})} \int_{k=0}^R \frac{e^{i(k \pm k_m)u}}{\pm i k_m} \int e^{i(\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{b} \mp n u)} L(\mathfrak{f}) d\tau_f du. \end{aligned} \right.$$

Wenn man hierin die \mathfrak{f} -Integration nachträglich wieder über den ganzen Raum ausdehnen darf (vgl. dazu die Bemerkung am Schluß dieses Paragraphen), so ist deren Ergebnis wohlbekannt. Denn im Hinblick auf (15) hat man nach den Fourierschen Reziprozitätsformeln

$$K(\mathfrak{r}) = \int e^{i(\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{r})} L(\mathfrak{f}) d\tau_f$$

und somit ist das in (18) auftretende Integral

$$(19) \quad \int e^{i(\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{b} \mp n u)} L(\mathfrak{f}) d\tau_f = K(\mathfrak{b} \mp n u).$$

Der so erhaltene Diskontinuitätsfaktor $K(\mathfrak{b} \mp n u)$ verschwindet nach Definition von $K(\mathfrak{r})$ nur dann nicht und hat in diesem Fall den Wert 1, solange sich die Spitze des Vektors $\mathfrak{b} \mp n u$ innerhalb der Kristallberandung hält. Durch diesen Faktor wird also die in (18) einzig noch verbliebene u -Integration auf ein Intervall $u_1 \leq u \leq u_2$ beschränkt, das eine einfache geometrische Deutung zuläßt:

a) Für das untere Vorzeichen ($+ n u$) tragen wir von der Quelle Q aus in Richtung \mathfrak{f}_m die Strecke u , also den Vektor $n u$ ab (Abb. 1). Liegt Q innerhalb des Kristalls, so ist die untere Grenze u_1 stets gleich Null, da für u nur positive Werte in Betracht kommen; die obere Grenze u_2 wird an der Austrittsstelle des Strahls \mathfrak{f}_m aus dem Kristall erreicht. Liegt die Quelle außerhalb des Kristalls, so bestimmt u_1 die Eintrittsstelle von \mathfrak{f}_m in den Kristall, u_2 die Austrittsstelle. In beiden Fällen ist also $u_2 - u_1$ die Strecke l , die der von Q ausgehende Strahl \mathfrak{f}_m im Kristall zurücklegt.

b) Das obere Vorzeichen ($- n u$) definiert für u ein analoges Intervall $v_1 \leq u \leq v_2$, das sich geometrisch als Abschnitt auf dem entgegengesetzten Strahl $-\mathfrak{f}_m$ interpretieren läßt.

Führt man unter Berücksichtigung dieser Grenzen die u -Integration in (18) aus, so stellt sich, wenn man noch

$$\mathfrak{f}_m = \mathfrak{f} - 2\pi \mathfrak{b}_m \quad \text{und} \quad k R_{OP} - (\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{b}) = k R_{QP}$$

[vgl. Abb. 2 und 1] setzt und endlich die primäre Welle (10) hinzunimmt, die Gesamtstreuung folgendermaßen dar:

$$(20) \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{B}_0 + \mathfrak{B}_1 = \frac{e^{i k R_{QP}}}{R_{QP}} F(k) \left\{ \mathfrak{B} + \sum_m g_m (U_m + V_m) \right\},$$

mit den Abkürzungen:

$$(20a) \quad \left\{ \begin{aligned} g_m &= \frac{\beta k^2 - f_m(\beta f_m)}{k^2}, \\ U_m &= -B_m e^{2\pi i (b_m b)} \cdot \frac{k}{2} \cdot \frac{k F(k_m)}{k_m F(k)} \cdot \frac{e^{i(k-k_m)u_1} - e^{i(k-k_m)u_2}}{k - k_m}, \end{aligned} \right.$$

V_m ist die zu U_m analoge Funktion:

$$V_m = + \dots \frac{k F(k_m)}{k_m F(k)} \cdot \frac{e^{i(k+k_m)v_1} - e^{i(k+k_m)v_2}}{k + k_m}.$$

Die nachträgliche Ausdehnung der Integration in (18) über den ganzen f -Raum, die dann unmittelbar zum Diskontinuitätsfaktor $K(b \mp n u)$ führte, ist nicht immer ganz unbedenklich. Wie man sich leicht klar macht, stellt das ursprüngliche, nur über die Zacke von L erstreckte Integral (19) — es sei K^* genannt — eine Funktion des Vektors $b \mp n u$ dar, die im Gegensatz zum Diskontinuitätsfaktor K nicht unstetig am Kristallrand auf Null springt, sondern in unmittelbarer Umgebung des Randes unter Oszillationen verebbt. Im Kristallinnern dagegen ist K^* ziemlich konstant, so daß man diese Funktion für nicht zu kleine Kristallite als Diskontinuitätsfaktor idealisieren darf, was eben mit der Ausdehnung des Integrationsbereiches in (19) gleichbedeutend ist. Dagegen ist diese Idealisierung recht bedenklich, falls der Strahl f_m bzw. $n u$ die Funktion K^* im wesentlichen *nur* im erwähnten Oszillationsgebiet schneidet; dies trifft zu einerseits für die Interferenzen des *Lauefalls*, wenn die Quelle ganz flach (einige Gitterkonstanten) unter der Oberfläche liegt, andererseits für die Umgebung der geometrischen Schattengrenze, was aber nur für eine Quelle außerhalb des Kristalls in Frage kommt (vgl. dazu § 5, Abs. b).

5. Die Feldstärke im Aufpunkt

In der Umgebung des Aufpunkts P ist die Ortsabhängigkeit von (20) im wesentlichen durch den Faktor $e^{ikR_{QP}}$ bestimmt, mit andern Worten: β kann in der Umgebung von P als *ebene* Welle mit dem Wellenvektor f angesehen werden. Die Aufpunktsfeldstärke lautet also nach (1)¹⁾:

$$\mathcal{E} = (\text{rot rot } \beta)_P = [f[\beta f]] = k^2 \beta_{[f]},$$

wo das Symbol $[f]$ hier und im folgenden die zu f senkrechte Komponente des betreffenden Vektors bedeute. Also folgt aus (20):

$$(21) \quad \mathcal{E} = \frac{e^{ikR_{QP}}}{R_{QP}} F(k) \cdot k^2 \left\{ \beta_{[f]} + \sum_m g_m[f] (U_m + V_m) \right\}.$$

a) *Allgemeine Bemerkungen.* Wir erinnern an die Bedeutung der Vektoren f_m : es sind dies die Vektoren, welche von den Gitterpunkten G_m des reziproken Gitters zum Anregungspunkt A weisen (S. 270 und Abb. 2). Im allgemeinen wird keiner unter ihnen den Betrag k

1) Im Vakuum vereinfacht sich (1) wegen $k^2 \beta = -\Delta \beta$ zu $\mathcal{E} = \text{rot rot } \beta$.
Annalen der Physik. 5. Folge. 31. 18

haben; die Reihenglieder U_m und V_m sind dann sämtlich sehr klein, da die Nenner $k \mp k_m$ nicht verschwinden. Auch die Summe der Glieder bleibt klein: wenn auch die Zahl der Gitterpunkte proportional zu $k_m^2 dk_m$ wächst, so wird dieses Anwachsen durch den steilen Abfall der Funktion $F(k_m) \approx \frac{1}{k_m^4}$, sowie durch den Abfall der Fourierkoeffizienten B_m kompensiert.

Dreht man nun den Vektor \mathbf{f} , so können in ganz bestimmten Stellungen desselben einige der Reihenglieder zu besonders hohen Werten emporschießen, nämlich jene U -Terme, deren Nenner $k - k_m$ verschwinden, während die V -Terme stets klein bleiben, da ihr Nenner $k + k_m$ nie verschwinden kann. Letztere werden, wenn sie überhaupt einen nennenswerten Beitrag liefern, sich praktisch in ihrer Gesamtheit nur als diffuse Schwärzung bemerkbar machen.

Die Interferenzbedingung $k_m = k$ ist dann erfüllt, wenn \mathbf{f} und \mathbf{f}_m ein gleichseitiges Dreieck mit dem Gittervektor \mathbf{b}_m als Basis bilden (Abb. 2, Anregungspunkt A'). Man erkennt, daß in diesem Falle die Beobachtungsrichtung \mathbf{f} gerade unter dem Bragg'schen Winkel ϑ_B gegen die Netzebene ($m_1 m_2 m_3$) geneigt ist. In unmittelbarer Nähe einer solchen Interferenzrichtung gilt:

$$(22) \quad \xi = k - k_m = (\vartheta - \vartheta_B) k \cdot \sin 2\vartheta_B,$$

wo ϑ die Neigung der Beobachtungsrichtung \mathbf{f} gegen die Netzebene (m) ist.

Wie schon Kossel bemerkt hat, kann man sich qualitativ die von ihm entdeckten Interferenzen durch die Vorstellung verständlich machen, daß der Kristall aus der primären Kugelwelle gerade jenen Strahlenkegel reflektiert, der eine Gitterebenschar unter einem geeigneten Bragg'schen Winkel durchsetzt. Infolge Interferenz zwischen Primär- und Sekundärstrahlung im Aufpunkt sind dann andere Effekte zu erwarten als die gewöhnlichen Laue-maxima. Das obige Resultat bestätigt diese Vorstellung Kossels: \mathbf{f}_m spielt die Rolle des einfallenden, primären Strahlenkegels.

b) *Streuung außerhalb eines Maximums.* Die vorige Bemerkung, daß im allgemeinen $k_m \neq k$ sei, stimmt nicht ganz: einer der Vektoren \mathbf{f}_m , nämlich \mathbf{f}_0 , fällt sogar stets mit \mathbf{f} zusammen. Daher hat das Glied U_0 in jeder Richtung von \mathbf{f} seinen Maximalwert

$$U_0 = -\frac{ikB_0}{2}(u_2 - u_1) = -ik(1 - n)l \quad [\text{vgl. (14)}].$$

$l = u_2 - u_1$ ist die Schichtdicke, die der Strahl $\mathbf{f}_0 = \mathbf{f}$ im Kristall durchquert. Unter Vernachlässigung der übrigen Reihenglieder ergibt

sich aus (21) mit $g_{0[r]} = \beta_{[r]}$ für die „diffuse Streuung“ außerhalb eines Interferenzmaximums:

$$(21a) \quad \mathcal{E}_{\text{diff.}} = \mathcal{E}_0 (1 + U_0) \approx \mathcal{E}_0 e^{+U_0} = \mathcal{E}_0 e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (n-1) l}.$$

\mathcal{E}_0 ist die (primäre) Feldstärke, die das strahlende Atom im Aufpunkt erzeugen würde, wenn der Kristall nicht vorhanden wäre. Der Exponentialfaktor, der in (21a) hinzutritt, berücksichtigt also Phasenverschiebung und Absorption, die der Strahl $\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}$ längs der durchstrahlten Schichtdicke l erleidet¹⁾.

Wir haben also in (21a) ein ganz triviales „Durchleuchtungsbild“ des Kristalls vor uns; liegt insbesondere die Quelle außerhalb des Kristalls, so erhält man ein Schattenbild, das mit der geometrischen Schattengrenze ($l=0$) abschneidet. Die Schärfe dieser Schattengrenze ist aber durch die näherungsweise Berechnung des Integrals (16) vorgetäuscht (vgl. die Bemerkung am Schluß des § 4 und Anhang, Ziff. 2). Bei strengerer Rechnung hätte man in der Nähe der geometrischen Schattengrenze (Fresnelsche) Interferenzfransen zu erwarten; diese feineren Einzelheiten sind jedoch für unser Problem nicht von Belang.

c) *Streuung in einem Interferenzmaximum:* $k - k_m = \xi \ll 1$. Wir betrachten eine solche Richtung von \mathbf{k} , für die außer U_0 noch ein weiteres Glied U_m (und nur dieses) alle anderen Glieder übertrage. Unter Abtrennung der übrigen Terme in (21) hat man dann:

$$(23) \quad \mathcal{E} = E_0 \{ \beta_{[r]} + \beta_{[r]} U_0 + g_{m[r]} U_m + \dots \},$$

mit [vgl. (20a)]:

$$(23a) \quad U_m = -\frac{k}{2} B_m e^{2\pi i (b_m b)} \frac{e^{i \xi u_2} - e^{i \xi u_1}}{\xi}.$$

Die Diskussion dieses Ausdrucks werde für einen Augenblick noch zurückgestellt.

6. Mittlere Intensität; Feinstruktur der Interferenzen

Alles bisherige bezog sich auf eine einzige Röntgenquelle von bestimmter Dipolrichtung und bestimmter Lage. In der Praxis wirken aber sehr viele Quellen mit verschiedenen Lagen b und allen möglichen Dipolrichtungen β inkohärent zusammen. Zum Zwecke dieser Mittelung gehen wir von der Feldstärke (23) durch Multiplikation mit dem komplex konjugierten Wert zur Intensität über, wobei wir wegen der Kleinheit der U_m die quadratischen Terme streichen wollen:

$$(24) \quad I = \mathcal{E} \tilde{\mathcal{E}} = |E_0|^2 \{ \beta_{[r]}^2 + \beta_{[r]}^2 (U_0 + \tilde{U}_0) + (\beta_{[r]} \cdot g_{m[r]}) (U_m + \tilde{U}_m) \}.$$

1) Da $U_0 \ll 1$ sein soll, muß die durchstrahlte Schichtdicke l z. B. beim Cu ($1 - n = 2 \cdot 10^{-5}$) klein gegen 10^{-4} cm bleiben.

Wir mitteln zunächst über alle *Dipolrichtungen* \mathfrak{z} bei festgehaltenem Quellpunkt Q . Durch elementare Rechnung ergibt sich:

$$\overline{\mathfrak{z}_{[r]}^2} = \frac{2}{3} \quad \text{und} \quad \overline{(\mathfrak{z}_{[r]} \cdot \mathfrak{g}_{m[r]})} = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{3},$$

wo 2ϑ der Winkel zwischen \mathfrak{f} und \mathfrak{f}_m ist. Also die mittlere Intensität bei *festgehaltener* Quelle:

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} I &= |E_0|^2 \left\{ 1 + (U_0 + \tilde{U}_0) + \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} (U_m + \tilde{U}_m) \right\} \\ &\approx I_{\text{diff}} e^{\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} (U_m + \tilde{U}_m)} \end{aligned} \right.$$

Wenn keine merkliche Absorption vorliegt ($I_{\text{diff}} = |E_0|^2$), läßt sich der relative Intensitätsüberschuß über die Grundschwärzung auch schreiben:

$$(25a) \quad \varrho = \frac{I - I_{\text{diff}}}{I_{\text{diff}}} = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} (U_m + \tilde{U}_m).$$

Liegt die Quelle innerhalb des betrachteten Kristallblocks, so ist in (23a) $u_1 = 0$, während $u_2 = l$ die vom „Primärstrahl“ \mathfrak{f}_m durchlaufene Schichtdicke darstellt. Führt man noch die auf den Quellpunkt Q bezogenen Fourierkoeffizienten $B_m^0 = |B_m| e^{i\varphi_m^0}$ [Gl. (13a)] ein, so folgt:

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} (U_m + \tilde{U}_m) &= |B_m| k \cdot \left\{ \cos \varphi_m^0 \frac{\sin^2 \frac{\xi l}{2}}{\frac{\xi}{2}} + \sin \varphi_m^0 \frac{\sin \xi l}{\xi} \right\} \\ &= |B_m| k \left\{ \cos \varphi_m^0 f(\xi) + \sin \varphi_m^0 g(\xi) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die Feinstruktur der Kosselschen Interferenzen läßt sich also nach (25) und (26) auffassen als Überlagerung zweier Funktionen $f(\xi)$ und $g(\xi)$, von denen die erste *antisymmetrisch*, die zweite *symmetrisch* zum Braggschen Winkel liegt (Abb. 3; l kann in dem kleinen Winkelbereich als konstant angesehen werden). Mit welchem Gewicht diese beiden Funktionen die Interferenzerscheinung bestimmen, hängt vom *Phasenwinkel* φ_m^0 des Fourierkoeffizienten B_m^0 ab. Dieser Zusammenhang mit dem Phasenwinkel ist für die Kosselschen Interferenzen besonders bemerkenswert, da er unserer Meinung nach Aussichten für die Zukunft in sich trägt: Denn, wie bekannt, liefern die gewöhnlichen Laue-Bragg-Interferenzen nur die *Absolutwerte* der B_m ; für die *Phasen* φ_m aber hat man meist nur recht unsichere Anhaltspunkte, weshalb die von Bragg u. a. ausgebildete „Fourieranalyse“ der Kristallgitter bis jetzt mit einer Vieldeutigkeit behaftet ist, welche die volle Ausschöpfung dieser Methode verhindert. Nun aber dürfte sich ein Weg zur interferometrischen Bestimmung dieser

Phasen eröffnen, da dieselben ja an den Kosselinterferenzen (eben infolge der Überlagerung von Primär- und Sekundärwelle) in sichtbarer Weise zum Ausdruck kommen. Hierfür ergeben sich nun folgende Einzelheiten (vgl. Abb. 3):

a) Reelles B_m^0 liefert den Typus $f(\xi)$: Eine Aufhellungslinie zur einen, eine Schwärzungslinie zur anderen Seite des Bragg'schen Winkels, beide begleitet von einem weit ausgreifenden hellen bzw. dunklen Saum, eine Interferenzerscheinung, die offensichtlich zu dem

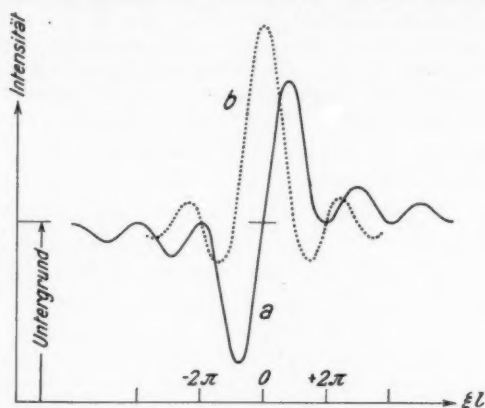


Abb. 3. Interferenz aus einer einzigen Quelle [vgl. Gl. (26)].

$$a: \text{antisymmetrische Interferenz } f(\xi) = \frac{\sin^2\left(\xi \frac{l}{2}\right)}{\frac{\xi}{2}}$$

$$b: \text{symmetrische Interferenz } g(\xi) = \frac{\sin \xi l}{\xi}, \quad \xi = (\vartheta - \vartheta_B) k \sin 2\vartheta_B$$

Helldunkeleffekt und den Schwärzungsstufen Kossels in enger Beziehung steht. Für positives B_m^0 ($\varphi_m^0 = 0$) liegt die Aufhellungslinie auf der Seite $\vartheta < \vartheta_B$, also der reflektierenden Netzebene näher, oder, was dasselbe ist: sie bildet den *äußeren* Rand des Reflexionskegels. Für negatives B_m^0 ($\varphi_m^0 = \pi$) vertauschen Schwärzungs- und Aufhellungslinie die Plätze.

b) Rein imaginäres B_m^0 liefert den Typus $g(\xi)$: ein *einziges* Hauptmaximum im Bragg'schen Winkel, das entweder als Schwärzungslinie ($\varphi_m^0 = \frac{\pi}{2}$) oder als Aufhellungslinie ($\varphi_m^0 = -\frac{\pi}{2}$) erscheinen kann.

c) Beliebige komplexes B_m^0 ergibt eine Überlagerung der beiden Typen f und g .

Bisher war über die Fourierkoeffizienten von Haus aus noch in keiner Weise verfügt. Unter gewissen Voraussetzungen existieren aber unter den B_m Beziehungen, welche im Interesse der Übersichtlichkeit angeführt seien:

α) Absorbiert der Kristall nicht (η reell), so ist $\tilde{B}_m = B_{-m}$. Der symmetrische Interferenzanteil $\sin(\varphi)g(5)$ trägt dann bei den beiden Reflexionskegeln (m) und (\bar{m}) entgegengesetztes Vorzeichen (er ist aber im allgemeinen nicht entgegengesetzt gleich!). Wenn also die integrale Intensität des einen Kegels (m) einen Überschuß über die Grundschwärzung aufweist, so überwiegt beim anderen (\bar{m}) die Aufhellung.

β) Liegt die Quelle in einem Symmetriezentrum des Gitters, so gilt: $B_m = B_{-m}$ und beide Kegel (m) und (\bar{m}) sind dann vom gleichen Interferenztypus. Bei reellem η gilt überdies noch $\tilde{B}_m = B_{-m} = B_m = \text{reell}$, und es tritt nur der Helldunkeleffekt auf.

Wenngleich im vorigen bereits über alle Dipolrichtungen gemittelt wurde, so bezog sich alles Bisherige doch immer nur auf eine Quelle in festgehaltener Lage. Was nun das Zusammenwirken aller Quellen des Kristalls betrifft, so ist das Resultat sofort zu überblicken, wenn die Quellen ein einfaches Translationsgitter von der Maschenweite v_a erfüllen: es kommen dann nur Interferenzen vom gleichen Typus zur Überlagerung. Denn für gitteridentische Quellpunktslagen ist die Phasenfunktion $e^{2\pi i (v_m b)}$ und somit auch B_m^0 [vgl. (13a)] ein und dieselbe Konstante¹⁾. Nur die Breite der Interferenzen ist von Quelle zu Quelle verschieden, was aber lediglich zur Ausglättung der resultierenden Interferenzfigur außerhalb der Hauptmaxima beiträgt (vgl. Abb. 4). Eine solche Mittelung über ein reines Translationsgitter wollen wir auf den nächsten Paragraphen verschieben.

Wesentlich verwickelter sind die Verhältnisse, wenn der betrachtete Kristallblock nicht isoliert steht, sondern Teil eines Mosaiks ist. Die Summation über die Quellen hat nämlich jetzt auch die angeregten Atome der Nachbarblöcke zu umfassen, aus deren Licht der betrachtete Block ja ebenfalls unter Umständen einen Interferenzbeitrag liefern kann. Die Formel (23a) gilt zwar auch für den Fall, daß die Quelle außerhalb des reflektierenden Blockes sitzt; wesentlich ist aber jetzt, daß diese äußeren Quellen infolge der inkohärenten Lagerung der Mosaikblöcke nicht mehr kohärent zum reflektierenden Gitter liegen, auch wenn die Verkantungen der Blöcke in mäßigen Grenzen bleiben. Die Phasenfunktionen $e^{2\pi i (v_m b)}$ sind also für die „äußeren“ Quellen keine Konstanten mehr, weshalb sich ganz verschiedenartige Interferenzen überlagern und ein merklicher Gesamteffekt überhaupt fraglich werden

1) Bilden die Quellen ein Gitter mit den N Basisvektoren b_s , so kann man $B_m e^{2\pi i (v_m b)}$ in (23a) ersetzen durch einen „Strukturfaktor“:

$$S_m = B_m \cdot \frac{1}{N} \sum_s e^{2\pi i (v_m b_s)}.$$

kann. Nur unter besonderen Versuchsbedingungen ließe sich eine solche Komplikation vermeiden, worauf wir aber nicht näher eingehen wollen. Was man dagegen beim Mosaik in der Regel beobachten wird, und zwar immer dann, wenn der Primärstrahl aus einer größeren Schichtdicke kommt und die Verkantungen der Blöcke gering sind, ist ein Effekt der gewöhnlichen Laue-Braggreflexion¹⁾, bzw. der sekundären Extinktion, wobei dann nur Reflexkegel verstärkter oder abgeschwächter Strahlung ohne jegliche Feinstruktur auftreten (vgl. dazu auch S. 283). Da von dieser Überlegung schon Borrmann (a. a. O.) beim Mosaik Gebrauch gemacht hat, erübrigt sich hier näheres. Zusammenfassend kann man also sagen, daß bei einem Mosaik, insbesondere von kleinem Korn, wenig Aussicht besteht, die interessante, von den Fourierphasen abhängende Feinstruktur zu beobachten. Ist sodann die kinematische Theorie der Kosselinterferenzen für die Praxis nicht völlig wertlos? Dies ist nicht der Fall; wir können nämlich im nächsten Abschnitt zeigen, daß die kinematische Theorie weiter reicht, als sich aus dem Bisherigen vermuten läßt, indem sie auch noch gewisse, am Idealkristall realisierbare Fälle mit umfaßt.

7. Die kinematische Theorie als Grenzfall der dynamischen

Wir behaupten nun, daß die kinematischen Ergebnisse in der eingangs erwähnten dynamischen Theorie der Kosselinterferenzen als *Grenzfall* enthalten sind. Dabei haben wir aber nicht den Grenzübergang zu *verschwindenden* Kristallitdimensionen im Auge, der vom praktischen Standpunkt weniger interessieren würde; vielmehr soll gezeigt werden, daß für ganz *beliebige* Kristalldimensionen (z. B. für eine ausgedehnte Platte beliebiger Dicke) die dynamische Theorie in das kinematische Resultat einmündet, wenn man sich nämlich auf die Interferenzen des sogenannten „Lauefalls“ beschränkt, die durch eine *nicht zu tief* unter der Oberfläche liegende Quelle hervorgerufen werden. So ohne weiteres ist dies an den Formeln allerdings nicht zu erkennen.

Zum Beweise knüpfen wir an die dynamische Formel für den Lauefall an [Gl. (25, I) bei Laue²⁾], deren Bezeichnungen aber noch an die unsrigen angeglichen werden müssen. Dabei ist zu beachten, daß die Laueschen Fourierphasen ϑ_m nicht identisch sind mit unseren φ_m . Der Unterschied ist bedingt einerseits durch den in beiden Arbeiten verschiedenen Ansatz für die *Fourierreihe* der

1) Gl. (20) versagt nämlich, wenn der Abstand b zwischen Quelle und reflektierendem Block übermäßig groß wird. Dies ist verständlich, da mit wachsendem b allmählich gewöhnliche Lauereflexion einsetzen muß, die proportional dem durchstrahlten Kristallvolumen ist. An (5a) läßt sich übrigens dieser Übergang in die Lauereflexion noch verfolgen, nicht aber mehr an (20).

2) Hierin ist jedoch $r_1 - r_2$ nicht durch die Lauesche Gl. (27), sondern durch $r_1 - r_2 = -2R \cos v$ zu ersetzen, bei ungeänderter Bedeutung von R ; vgl. dazu die Berichtigung bei M. v. Laue, Ann. d. Phys. [5] 30. S. 752. 1937.

D.K.¹⁾, andererseits durch den unterschiedlichen *Zeitfaktor*. Für letzteren benutzen wir die Form $e^{-i\omega t}$, Laue dagegen $e^{+i\omega t}$, weshalb die in beiden Arbeiten auftretenden D.K. komplex konjugiert zueinander sind. Zum Vergleich hat man also gegenüber zu stellen: Unser Ansatz:

$$\sum_m B_m e^{2\pi i (b_m \tau)} = 1 - \varepsilon = \eta,$$

Laues Ansatz:

$$\sum_m \psi_m e^{-2\pi i (b_m \tau)} = 1 - \frac{1}{\varepsilon} = -\tilde{\eta}.$$

Somit gilt:

$$\psi_m = -\tilde{B}_m = \tilde{B}_m e^{i\pi}$$

und für die Phasen:

$$\vartheta_m = \pi - q_m; \quad \vartheta_m - r_m = \pi - (q_m + 2\pi (b_m d)) = \pi - q_m^0.$$

Ferner wollen wir in Übereinstimmung mit (22) die Beobachtungsrichtung durch den Winkel ϑ gegen die Netzebene festlegen, also im *umgekehrten* Sinne wie Laue, was eine Vorzeichenumkehr des Laueschen β bzw. v bedingt. Nach diesen Bemerkungen können wir die Formel (25, I) von Laue für den relativen Intensitätsüberschuß ρ über die Grundschwärzung schreiben:

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{D^2 - (D_0^0)^2}{(D_0^0)^2} \right) \rho_{\text{dyn}} &= \frac{1}{\mathfrak{C} \mathfrak{O}^2 v} \frac{\gamma_0}{\gamma_m} \sin^2 (R \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{J} v) \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_0} \right) \\ &+ \frac{C}{\mathfrak{C} \mathfrak{O}^2 v} \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_m}} \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{J} v \sin (2 R \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{J} v) \sin q_m^0 \\ &+ \frac{2 C}{\mathfrak{C} \mathfrak{O}^2 v} \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_m}} \mathfrak{S} \mathfrak{in} v \sin^2 (R \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{J} v) \cos q_m^0. \end{aligned} \right.$$

Zur besseren Übersicht stellen wir noch die benutzten Abkürzungen zusammen (der Kristall habe die Form einer ausgedehnten Platte beliebiger Dicke):

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta &= 2(\vartheta - \vartheta_B) \sin 2\vartheta_B - B_0 \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_0} \right) = \frac{2\xi}{k} - B_0 \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_0} \right), \\ \mathfrak{S} \mathfrak{in} v &= \frac{\beta}{2 C |B_m|} \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_m}}, \quad 2R = \frac{k C |B_m|}{\sqrt{\gamma_0 \gamma_m}} z, \\ \gamma_0 &\text{ Richtungskosinus der Beobachtungsrichtung (die unserem } \mathfrak{k} \text{ entspricht), bezogen auf die nach außen weisende Oberflächennormale,} \\ \gamma_m &\text{: Richtungskosinus eines im Kristall dynamisch möglichen Interferenzstrahls (der ungefähr unserem } \mathfrak{k}_m \text{ entspricht),} \end{aligned} \right.$$

1) Vgl. (12) mit der Laueschen Gl. (2); die in der dynamischen Theorie in Reihe entwickelte kleine Größe $1 - \frac{1}{\varepsilon}$ ist natürlich hinreichend genau gleich $\varepsilon - 1$.

$C = 1$, falls der Dipol senkrecht zur Einfallsebene ($\mathbf{f} \perp \mathbf{f}_m$),
 $= \cos 2 \vartheta$, falls der Dipol in der Einfallsebene liegt,
 z : Tiefe der Quelle unter der Oberfläche.
 Ferner führen wir im folgenden noch ein:

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} l_0 = \frac{z}{\gamma_0}: \text{„Lauftiefe“ eines von der Quelle in Richtung } \mathbf{f} \\ \text{laufenden Strahls,} \\ l_m = \frac{z}{\gamma_m}: \text{„Lauftiefe“ eines von der Quelle in Richtung } \mathbf{f}_m \\ \text{laufenden Strahls.} \end{array} \right.$$

(27) und die kinematischen Formeln (25, 26) sehen zunächst wirklich noch recht verschieden aus. Wir entwickeln nun (27) nach Potenzen von $x = 2R \sin \vartheta$ für beliebiges x und finden z. B. für das 3. Glied in (27):

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2RC \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_m}} \cos \varphi_m^0 \frac{x}{4R^2 + x^2} (1 - \cos \sqrt{4R^2 + x^2}) \\ = 2RC \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_m}} \cos \varphi_m^0 \frac{1}{x} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+2}}{(2n+2)!} C_{2n+2}, \end{array} \right.$$

worin die Koeffizienten C_{2n+2} Potenzreihen von $2R$ sind in der Form:

$$(30) \quad C_{2n+2} = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s (2R)^{2s} \frac{(s+n)! (2n+2)!}{s! n! (2n+2s+n)!}.$$

Also z. B.:

$$C_2 = 1 - \frac{1}{12} (2R)^2 + \frac{1}{360} (2R)^4 - \dots \left(= \frac{\sin^2 R}{R^2} \right),$$

$$C_4 = 1 - \frac{1}{15} (2R)^2 + \frac{1}{560} (2R)^4 - \dots,$$

$$C_6 = 1 - \frac{3}{56} (2R)^2 + \frac{1}{840} (2R)^4 - \dots \quad \text{usw.}$$

Wie ersichtlich, konvergieren sämtliche C_{2n+2} rasch gegen 1, wenn $2R$ unter den Wert 1 sinkt. Nach (28) erreicht $2R$ die Größenordnung 1 in der Tiefe $z = 10^{-4}$ cm, falls der Strahlengang nicht extrem schief auf der Oberfläche steht (Abschätzung für die niedrig indizierten Reflexe des Cu). Für alle flacher liegenden Quellen ($z < 10^{-4}$ cm oder im Falle kleinen Streuvermögens auch für größere Tiefen) geht die Reihe (29) mit $C_{2n+2} \rightarrow 1$ über in die einfache Funktion:

$$(31) \quad 2RC \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_m}} \cos \varphi_m^0 \frac{1}{x} (1 - \cos x) = C^2 k |B_m^0| l_m \cos \varphi_m^0 \frac{\sin^2 \frac{x}{2}}{\frac{x}{2}}.$$

Durch analoge Behandlung der beiden übrigen Glieder erhält man aus (27) für flach liegende Quellen:

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho_{\text{dyn}} &= \frac{1}{4} C^2 k^2 |B_m|^2 l_m^2 \left(1 - \frac{\gamma_0}{\gamma_m}\right) \frac{\sin^2 \frac{x}{2}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} \\ &+ C^2 k |B_m| l_m \left\{ \sin \varphi_m^0 \frac{\sin x}{x} + \cos \varphi_m^0 \frac{\sin^2 \frac{x}{2}}{\frac{x}{2}} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Durch Mittelung über alle Dipolrichtungen geht C^2 über in den Thomsonfaktor $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$. Sieht man von der kleinen dynamischen Interferenzschiebung ab, so kann

$$(33) \quad x = 2R \sin v = \frac{k \beta l_m}{2} \approx \xi l_m$$

gesetzt werden und da ferner wegen $k|B_m|l_m \ll 1$ das erste Glied in (32) konsequenterweise gestrichen werden muß, ist die völlige Identität mit den kinematischen Formeln (25a), (26) erreicht¹⁾.

Wenn also bei einer Kosselschen Interferenz die Lauftiefen l_0 und l_m genügend klein sind ($4R^2 = C^2 k^2 |B_m|^2 l_0 l_m \ll 1$), gelten die kinematischen Formeln (25a), (26), und wohl auch (25), ohne Rücksicht auf Form und Größe des Kristalls²⁾. In diesen Fällen darf man stets von der einfachen Vorstellung Gebrauch machen, daß die Feinstruktur der Kossellinien durch Überlagerung zweier Wellen zustande kommt, nämlich durch die Interferenz zwischen dem von der Quelle direkt zum Aufpunkt laufenden Strahl f , der vom Kristall überhaupt keine Notiz nimmt, und einem durch Streuung entstandenen Strahl [charakterisiert durch die Terme U_m und U_0 in Gl. (20)], wobei die bei der Streuung erlittene Phasenverschiebung (z. B. $\varphi_m^0 - \frac{\pi}{2}$ im Interferenzmaximum) in sichtbarer Weise in Erscheinung tritt. Natürlich wäre es befriedigender, könnte man sich im Lauefall flach liegender Quellen allein auf Grund *rein kinematischer*

1) Da die dynamische Theorie der Kossellinien bis jetzt nur für absorptionsfreie Kristalle durchgeführt ist, kann sie nur mit der entsprechenden Gl. (25a), aber nicht unmittelbar mit (25) verglichen werden. Man darf aber annehmen, daß (25) in gleicher Weise der Grenzfall der auf Absorption erweiterten dynamischen Theorie ist.

2) Der Braggfall an einer dickeren Platte scheidet stets aus, da hier dem Strahl f_m (oder ev. f) fast die ganze Dicke des Materials zur Verfügung steht. Inwieweit aber ein durch Kathodenstrahlen angeregter Kristall noch als Ideal-kristall gelten darf, ist zweifelhaft, da schon ein kleines Temperaturgefälle das Gitter merklich verzerrt.

Überlegungen von den *Kristalldimensionen* frei machen ohne den Umweg über die dynamische Theorie. Doch wäre dies ein unbilliges Verlangen, da kinematische Überlegungen stets den Kristall begrenzen müssen, damit die Streustrahlung konvergiere.

Bemerkt mag noch werden, daß sich für das erste Glied in (32), das für flach liegende Quellen gestrichen wurde, eine einfache Deutung aufdrängt, wenn man zur integralen Intensität übergeht. Diese lautet bis auf belanglose Zahlenfaktoren:

$$\frac{C^2 k |B_m|^2 l_m}{\sin 2 \vartheta_B} \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_0}\right) = \frac{C^2 k |B_m|^2 l_m}{\sin 2 \vartheta_B} - \frac{C^2 k |B_m|^2 l_0}{\sin 2 \vartheta_B},$$

und diese Differenz stellt offenbar eine Wechselwirkung zwischen den beiden Strahlenbündeln \mathfrak{I} und \mathfrak{I}_m dar: der Subtrahend ist die Energie, welche \mathfrak{I} auf dem Wege l_0 durch Abstrahlung an \mathfrak{I}_m abgibt (sie ist dem Weg proportional), der Minuend die Energie, die \mathfrak{I} von \mathfrak{I}_m zurückerhält. Das Verschwinden des Gesamteffekts im symmetrischen Lauefall ist daraus verständlich. — Ein Hin- und Herpendeln der Energie wie bei Ewald tritt hier also nicht ein. Dies liegt nicht daran, daß die in (32) maximal zulässigen Lauftiefen l_0 und l_m die Ewaldsche Schwebungsperiode noch nicht erreichen, vielmehr wird eine Schwebung durch die Anfangsbedingungen unterdrückt. Bei größeren Lauftiefen ist aber trotzdem die Deutung dieses Wechselwirkungsterms nicht mehr so einfach wie oben [vgl. (27)].

8. Vergleich mit der Erfahrung

Wir haben nun die schon längst (S. 278) angekündigte Mitteilung über die Quellpunktlagen nachzuholen, wobei diese ein einfaches Translationsgitter oder auch ein Gitter mit Basisgruppe bilden mögen (vgl. Anm. 1, S. 278). An Gl. (26) überzeugt man sich, daß diese Summation durch Integration ersetzt werden darf: denn die Strahlänge l_m wächst bei der Summation über die Quellen um Schritte von höchstens $\approx 10^{-8}$ cm, weshalb auch die Schritte von ξl_m äußerst klein bleiben, selbst noch in größerem Abstand von der Interferenzstelle $\xi = 0$. In Rücksicht auf das Experiment denken wir uns, daß die Anregung etwa durch einen Kathodenstrahl erfolge, der senkrecht auf eine Kristallplatte einfalle und in derselben mit dem Absorptionskoeffizient μ weiterlaufe, was der Wirklichkeit allerdings nur grob entspricht. $\mu e^{-\mu z} dz$ ist dann näherungsweise die Wahrscheinlichkeit für die Anregung in der Tiefe z , und durch elementare Rechnung ergibt sich für den gemittelten Strahlungsüberschuß $\bar{\rho}$ aus (25a) und (26) die einfache Formel:

$$(34) \quad \bar{\rho} = \mu \int_0^\infty \rho e^{-\mu z} dz = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} |B_m| k L_m \frac{\xi L_m \cos \varphi_m^0 + \sin \varphi_m^0}{1 + (\xi L_m)^2},$$

worin $L_m = \frac{1}{\mu \gamma_m}$ die mittlere Lauftiefe des Strahls \mathfrak{I}_m bedeutet (denn $1/\mu$ ist die mittlere Tiefe der Quellen).

Wir wollen diesen Ausdruck mit den Beobachtungen am Cu-Gitter vergleichen, natürlich unter Beschränkung auf die Reflexe des *Lauefalls*. Wenn man von Absorption absieht, sind die Fourierkoeffizienten B_m^0 des Cu-Gitters wegen der zentrisch-symmetrischen Lage der Quellen sämtlich *reell* (vgl. S. 278) und unter diesen sind mindestens die niedrig indizierten B_m^0 als *positiv* zu vermuten¹⁾ ($\varphi_m^0 = 0$). Dann ist aber nach (34) stets ein reiner Helldunkel-effekt zu erwarten (Abb. 4), dessen helle Linie der Netzebene näher liegt. Dies wird von der Erfahrung vollauf bestätigt, wenn man

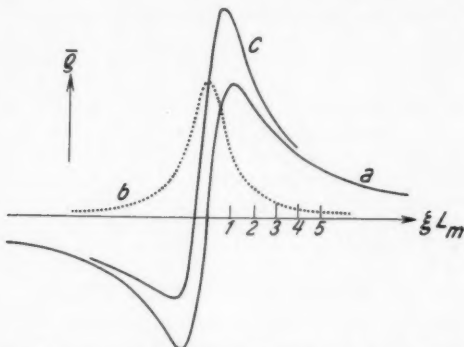


Abb. 4. Mittlere Interferenz $\bar{\varrho}$ [Anregung des Kristalls nach innen exponentiell abklingend, vgl. Gl. (34) bzw. (35)].

a: reiner Helldunkel-effekt $\bar{\varrho} \approx \frac{\xi L}{1 + (\xi L)^2}$

b: reine Schwärzungslinie $\bar{\varrho} \approx \frac{1}{1 + (\xi L)^2}$

c: Überlagerung $a + b$ = Helldunkel-effekt mit stark betonter Schwärzungslinie, bzw. Schwärzungslinie mit auffälliger „Stufe“

aus weiter unten zu besprechenden Gründen nur den *symmetrischen* Lauefall zuläßt (Netzebene senkrecht zur Oberfläche): für diesen Fall erscheinen bei Elektronenanregung (Voges, II) alle Reflexe bis zur höchsten, beobachtbaren Ordnung (420) als reine Helldunkellinien und ebenso bei Röntgenanregung (Borrmann, III), wo die höheren Ordnungen allerdings nicht mehr sichtbar sind. Nun sind aber die B_m^0 in Strenge nicht rein reell, sondern wegen der Absorption mit einem kleinen Imaginärteil ausgestattet, der, wie man sich leicht überlegt, *negativ* sein muß ($\varphi_m^0 < 0$). Nach Gl. (34), die

1) Dabei ist es einerlei, ob man das flächenzentrierte Gitter als reines Translationsgitter oder als kubisches Gitter mit Basis auffaßt. Im letzten Falle tritt an Stelle von B_m^0 der Strukturfaktor S_m^0 , vgl. Anm. 1, S. 278.

auch bei Absorption gilt, tritt nun eine zusätzliche, schwache Aufhellungslinie im Bragg'schen Winkel $\xi = 0$ auf, welche den Helldunkeleffekt etwas asymmetrisch macht und die Helldunkelgrenze verschiebt: an der Stelle $\xi = 0$ muß sich jetzt bereits Aufhellung zeigen. Leider reicht das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht aus, um diesen Effekt mit Sicherheit belegen zu können. Eine von Kossel (I) bemerkte Verschiebung im obigen Sinne bezieht sich nicht auf den symmetrischen Lauefall und ist daher nicht stichhaltig, da hierbei auch andere Umstände hereinspielen können.

Bisher war nur vom symmetrischen Lauefall die Rede. Geht man aus diesem heraus, so verschwindet erfahrungsgemäß der Helldunkeleffekt, bei R.-Anregung gänzlich, bei E.-Anregung wird die helle oder dunkle Linie mit wachsender Asymmetrie der Strahlen \mathbf{f} und \mathbf{f}_m allmählich aufgezehrt. Dies zeigt, daß die kinematische Formel (34) nicht völlig am Platze ist und der Grund hierfür ist klar: die mittlere Eindringungstiefe beträgt nämlich bei den benutzten Röntgenstrahlen etwa 10^{-3} cm, bei den Kathodenstrahlen 10^{-4} cm. Für den ersten Fall scheidet (34) also überhaupt aus, und auch beim zweiten ist die Grenze der Anwendbarkeit doch schon merklich überschritten, wenn man nicht etwa durch *schiefe* Inzidenz des Kathodenstrahles die Anregungstiefe herabdrückt.

Für das derzeit vorliegende Beobachtungsmaterial müssen wir uns daher besser an die dynamische Formel (27) halten, von der wir noch kurz zeigen wollen, daß sie durch Mittelung über alle Quellen ebenfalls einfachere Form annimmt. Da die Größe $2R \cos \nu$, welche in (27) allein die Quellentiefe z enthält, bei dieser Mittelung nur um sehr kleine Intervalle wächst, auch noch weitab von der Interferenzstelle $\beta = 0$, darf auch hier Summation durch Integration ersetzt werden. Man erhält ohne Schwierigkeit:

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{q}_{\text{dyn.}} &= \mu \int_0^{\infty} q_{\text{dyn.}} e^{-\mu z} dz \\ &= \frac{C^2}{2} (k |B_m| L_m)^2 \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_0}\right) \frac{1}{1 + C^2 a^2 + \left(\frac{\beta}{2} k L_m\right)^2} \\ &\quad + C^2 k |B_m| L_m \frac{\frac{\beta}{2} k L_m \cos \varphi_m^0 + \sin \varphi_m^0}{1 + C^2 a^2 + \left(\frac{\beta}{2} k L_m\right)^2}. \end{aligned} \right.$$

Die hierin neu eingeführte Größe Ca ist der Mittelwert von $2R$, nämlich $Ca = \frac{Ck|B_m|}{\mu \sqrt{\gamma_0 \gamma_m}} = 2R$. Für den (200)-Reflex des Cu ergibt sich: $Ca = 1,7 C$ bei E.-Anregung, $17 C$ bei R.-Anregung.

Im *symmetrischen* Lauefall bleibt in (35) nur das zweite Glied übrig, das sich von (34) formal durch das Zusatzglied $(Ca)^2$ im Nenner unterscheidet. Für $\varphi_m^0 = 0$, π erhält man also auch hier wieder den *reinen* Helldunkeleffekt, dessen Breite mit wachsendem L nun dem Grenzwert $\beta = 2C|B_m|\sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_m}}$ zustrebt. Wahrscheinlich darf auch jetzt noch die Absorption durch einen negativen Wert des Phasenwinkels φ_m^0 berücksichtigt werden (schwache Asymmetrie des Helldunkeleffekts), doch fehlt im Gegensatz zu (34) hier die tiefere Begründung (vgl. Anm. 1, S. 282). Im *unsymmetrischen* Lauefall tritt aber nun über die kinematische Formel hinausgehend auch der erste Term von (35) in Erscheinung, den wir Extinktionsterm nennen wollen und der dem Helldunkeleffekt symmetrisch zum Winkel $\beta = 0$ ein Maximum ($\gamma_m < \gamma_0$) oder ein Minimum ($\gamma_m > \gamma_0$) aufsetzt. Dadurch können eventuell die Helldunkellinien verdeckt werden mit Ausnahme der weit ausgreifenden Ränder, so daß der Eindruck der von Kossel und Voges häufig erwähnten Schwärzungsstufen entstehen kann: ein Intensitätssprung des Untergrundes beim Durchgang durch die Linie (vgl. dazu auch Abb. 4).

Wenn man auf diese Weise qualitativ dem Strukturwechsel der Kossellinien gerecht werden kann, so hat doch die quantitative Seite vorderhand einen Haken: Gegenüber der Erfahrung stellt sich nämlich der Extinktionsterm von (35) stets als zu klein heraus, oder besser gesagt, der Helldunkeleffekt ist zu *groß*, als daß er vom Extinktionsterm so völlig zugedeckt werden könnte, wie es der Erfahrung entspricht. Das Verhältnis zwischen beiden Termen wird noch ungünstiger, wenn man — wovon wir hier absehen — über die Brennfleckbreite¹⁾ integriert, was man zum quantitativen Vergleich tun muß, da die Brennfleckbreite im Experiment ein Mehrfaches der Feinstrukturbreite betrug.

Geht man dieser Unstimmigkeit auf den Grund, so ist vor allem schon in den Ausgangsformeln, wo es sich noch um die Interferenz einer einzigen Quelle handelt [(26) und (32)], der langsame Abfall des Helldunkeleffekts weit außerhalb der Interferenzstelle verdächtig. Dieser langsame Abfall ($\approx \frac{1}{\xi}$) ist bereits wegen der Konvergenzschwierigkeit unbehaglich, die bezüglich der (halbseitig) integralen Intensität besteht; in ihm scheint aber auch der Grund zu liegen, daß nach der Mittelung über die Quellen bzw.

1) Winkelbreite, unter welcher der Brennfleck einem Punkt der photographischen Platte erscheint.

über die Brennfleckbreite die Helldunkelmaxima übermäßig betont werden. Bei dieser Integration wird nämlich aus den Rändern zu viel Intensität in die Maxima „hineingerafft“. Der Einwand gegen den Rand des Helldunkleffekts trifft aber offenbar beide Theorien, die dynamische und die kinematische, wenn auch bei der letzteren die übermäßige Betonung der Maxima die Linienform nicht entstellt. Bei der Verschiedenheit der Ausgangspunkte und der Durchführung beider Theorien mag ein gemeinsamer Fehler recht verwunderlich erscheinen, doch hat der Fehler in beiden vermutlich ein und dieselbe Wurzel: In der kinematischen Theorie ist man weitab von der Interferenzstelle $\xi = 0$ nicht berechtigt, das dann schwache Interferenzglied U_m vor den anderen hervorzuheben [vgl. (23)]; in gleicher Weise ist es bedenklich, wenn man in der dynamischen Theorie bei der Lösung des Ewaldschen Gleichungssystems den schwachen Strahl R_m vor den anderen auszeichnet, worauf schon v. Laue hingewiesen hat. Eine diesbezügliche Ergänzung der einen oder anderen Theorie wird aber keine leichte Aufgabe sein.

Anhang

1. Zum Integral (8): Die im Text angedeutete Verschmierung der Kugelle (2) kann unmittelbar an (7) nach Substitution von $r_Q = r - b$ vorgenommen werden. Bezeichnet b_0 den Lagevektor des fest gedachten Atommittelpunktes, so setzen wir $b = b_0 + l$ und haben mit einer kugelsymmetrischen Dichtefunktion $\varrho(l)$ unter dem Integral (7):

$$\int e^{i(p \cdot b)} \varrho \, d\tau = e^{i(p \cdot b_0)} \int e^{i(p \cdot l)} \varrho(l) \, d\tau_l = e^{i(p \cdot b_0)} F(p), \text{ mit } p = |p|.$$

Läßt man alsdann den Index 0 an b_0 fallen, so ergibt sich (8).

Um ein Beispiel vor Augen zu haben, werde für ϱ im Hinblick auf die Quantenmechanik

$$\varrho = \frac{1}{8\pi r_0^3} e^{-\frac{|l|}{r_0}}$$

gesetzt, worin r_0 der mittleren Ausdehnung von K - und L -Schale entspreche, für Cu größenordnungsmäßig also $r_0 \approx 10^{-9}$ cm. Im übrigen braucht man nicht allzu ängstlich in der Wahl von r_0 zu sein. Dann lautet:

$$F(p) = \frac{1}{8\pi r_0^3} \int e^{i(p \cdot l) - \frac{|l|}{r_0}} d\tau_l = \frac{1}{(1 + r_0^2 p^2)^2}.$$

Durch Weiterbehandlung von (8) ergibt sich die verschmierte Welle explizit als

$$\bar{g}_0 = g \left\{ F(k) \frac{e^{i k r_Q}}{r_Q} - e^{-\frac{r_Q}{r_0}} \left(\frac{F(k)}{r_Q} + \frac{V F(k)}{2 r_0} \right) \right\},$$

woraus man erkennt, daß sie mit wachsendem r_Q rasch gegen

$$\bar{g}_0 = g \frac{e^{i k r_Q}}{r_Q} F(k)$$

konvergiert, was man auch durch direkte Integration von (2) leicht finden kann.

2. Zur Entwicklung (17): Der Maximalfehler Δp der Entwicklung (17) beträgt am Rande der Zacke von $L(f)$:

$$\Delta p \approx \frac{f_{\max}^2}{2k_m} \approx \frac{1}{2\bar{r}^3 k_m},$$

wo \bar{r} der mittlere Blockradius ist. Der Maximalfehler im Exponenten von $i_p u$ werde mit $\Delta p \cdot u_{\max}$ bezeichnet. Da man aus physikalischen Gründen die Primärwelle nur so weit auszudehnen braucht, daß der Block noch ganz in ihr steht, genügt $u_{\max} \approx |b| + \bar{r}$. Damit ergibt sich

$$\Delta p \cdot u_{\max} = \frac{1}{2k_m \bar{r}} \left(1 + \frac{|b|}{\bar{r}}\right) \approx \frac{\lambda}{4\pi \bar{r}} \left(1 + \frac{|b|}{\bar{r}}\right)$$

und dies bleibt klein gegen 1, wenn \bar{r} ein Vielfaches der Wellenlänge λ und der Abstand $|b|$ der Quelle nicht übermäßig groß gegen die Blockdimensionen ist. Liegt die Quelle im Kristallit, so ist also (17) mit einem größeren als dem Zackenbereich $f \approx \frac{1}{\bar{r}}$ verträglich; bei der Einschränkung der Integration in (16), bzw. (18) hat man daher noch einen Spielraum über den Zackenbereich hinaus, was im Hinblick auf die spätere Integrationsausdehnung in (19) und die daran geknüpften Bedenken nur erwünscht sein kann.

Zusammenfassung

Es wird eine wellenkinematische Theorie der Kosselschen Interferenzen gegeben (§ 2—5) und gezeigt, daß die Feinstruktur der Reflexe von den Fourierphasen des Gitters (:Fourierreihe der D.K.) in charakteristischer Weise abhängt (§ 6). Auf die Bedeutung dieses Umstands für die Strukturforschung wird besonders hingewiesen. Es wird ferner die kinematische Theorie auch als Grenzfall aus der dynamischen gewonnen (§ 7), Grenzfälle, die sich auch am Idealkristall unter Umständen realisieren lassen (Reflexe des „Lauefalls“ bei geringer Anregungstiefe). Auf eine beiden Theorien gemeinsame Konvergenzschwierigkeit und deren Folgen wird aufmerksam gemacht (§ 8).

Würzburg, Physikalisches Institut d. Universität, Oktober 1937.

(Eingegangen 10. November 1937)